Ueber Brenzcatechin- und Guajacol-Eisenverbindungen.

(Nebst einem Anhang: **Ueber eine neue scharfe Reaktion auf elementaren Sauerstoff.**)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Karl Binder
aus Ebingen in Württemberg.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Tübingen
Druck von H. Laupp jr
1913.

Von der Fakultät angenommen den 26. April 1913.

Meiner lieben Mutter
in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. R. F. Weinland,

auf dessen Anregung ich diese Arbeit unternahm, für die liebenswürdige Unterstützung und vielseitige Förderung bei Ausführung derselben meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Gleichzeitig erlaube ich mir, dem Vorstande des chemischen Laboratoriums,

Herrn Professor Dr. W. Wislicenus,

für das mir stets entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen herzlichst zu danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547017_0023

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung . . . . . 1—15

Ueber Salze einer roten Tribrenzcatechin-ferrisäure

Allgemeiner Teil . . . . . 16—20
Experimenteller Teil 35–38

Ueber Salze einer violetten Dibrenzcatechin-ferrisäure

Allgemeiner Teil . . . . . 20—26
Experimenteller Teil 38–47

Ueber die Grünfärbung von Brenzcatechinlösungen durch Ferrisalze

Allgemeiner Teil . . . . . 26—29
Experimenteller Teil . . . . . 47—49

Ueber Salze einer Tetraguajacol-ferrisäure

Allgemeiner Teil 29–31
Experimenteller Teil . . . . . 49—51

Ueber einige komplizierter zusammengesetzte Brenzcatechin-(Guajacol-)Eisenverbindungen

Allgemeiner Teil . . . . . 31—34
Experimenteller Teil 51–55

Anhang: Ueber eine neue scharfe Reaktion auf elementaren Sauerstoff . . . . . 56—61

Einleitung.

Die Kenntnis der früher und teilweise wohl auch heute noch als Doppelsalze, als Hydrate, als Ammoniak-(Pyridin-)Additionsverbindungen bezeichneten Körperklassen ist in den letzten 20 Jahren sehr gefördert, und besonders sind große Fortschritte in der Aufklärung ihrer Konstitution gemacht worden.

Man unterscheidet jetzt nach dem Vorgange von A. Werner Verbindungen erster Ordnung von solchen höherer Ordnung. Zu den ersteren gehören die Oxyde, Sulfide, Chloride etc., zu den letzteren die Hydrate, Ammoniakate, Doppelsalze, Säuren und Basen.

Für die Verbindungen erster Ordnung haben die Forschungen dazu geführt, daß man jetzt den Elementen mit verschiedener Oxydationsstufe eine wechselnde Valenz zuschreibt, während man früher unter der Herrschaft der Theorie der konstanten Valenz diesen Elementen in allen ihren Verbindungen ein und dieselbe Wertigkeit zuerteilte. So sieht man jetzt das Eisen im Eisenchlorür zweiwertig, im Eisenchlorid als dreiwertig an:

Früher dagegen wurde das Eisen unter Verdoppelung der Formeln in diesen Verbindungen als vierwertig angenommen:

Eine solche Bindung von Metallatom an Metallatom, wie sie

in den beiden letzteren Formeln auftritt, hat sich aber in keinem Falle mit Sicherheit nachweisen lassen.

Unter den Verbindungen höherer Ordnung sind solche, bei welchen man schon frühzeitig ein besonderes Verhalten beobachtet hatte. In der wäßrigen Lösung der Mehrzahl der Doppelsalze waren z. B. die näheren Bestandteile ohne weiteres nachweisbar, so Chlor, Magnesium, Eisen im Carnallit, bzw. in den Eisenchloriddoppelsalzen.

Im Gegensatz hierzu zeigten im Ferrocyankalium weder Cyan noch Eisen die üblichen Reaktionen, vielmehr verhielt es sich in wäßriger Lösung so, als wäre das Eisen mit den 6 Cyanresten verbunden; dagegen konnte das Kalium durch die äquivalente Menge anderer Metalle ersetzt werden.

Des weiteren wurde aus der wäßrigen Lösung von Natriumplatinchlorid durch Silbernitrat nicht Chlorsilber, sondern eine gelbe Verbindung gefällt, welche Silberplatinchlorid[1]) vorstellte:

$$PtCl_4 \cdot 2NaCl \cdot 6H_2O; \qquad PtCl_4 \cdot 2AgCl.$$

Auch hier bleiben somit die 6 Chloratome mit dem Platin bei dieser Reaktion vereinigt.

Sodann verhielten sich zahlreiche Ammoniakadditionsverbindungen, wie z. B. das Chlorzinkammoniak durchaus so, als wäre das Ammoniak nur ganz locker an das Chlorzink gebunden, denn man konnte es aufs leichteste mit Kalilauge freimachen.

Andererseits waren aber auch Metallammoniakverbindungen beim Platin und beim Kobalt bekannt geworden, bei denen das Ammoniak äußerst fest gebunden war, während die Säurereste leicht durch andere vertauscht werden konnten. Es seien von solchen das Hexammin-kobalti- und das Hexamminplatin-chlorid erwähnt:

$$CoCl_3 \cdot 6NH_3; \qquad PtCl_4 \cdot 6NH_3.$$

In derselben Richtung gingen Beobachtungen, welche man über das Verhalten der Salze und der Doppelsalze beim Durchgang des elektrischen Stromes durch ihre wäßrige Lösung gemacht hatte. Leitet man z. B. den Strom durch eine wäßrige Lösung von Kupfersulfat, so beobachtet man bekanntlich an der Kathode die Abscheidung von ele-

1) S. M. Jörgensen, J. pr. Chem. [2] 16, 345. 1877.

mentarem Kupfer, während an der Anode Sauerstoff auftritt. Dies macht den Eindruck, als hätte der Strom das Kupfersulfat in das Element Cu und den Rest SO_4 gespalten. Dieser Rest SO_4 [1]) ist aber nicht beständig, sondern zerfällt sofort in Sauerstoff und SO_3.

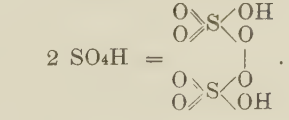
Durch spätere Beobachtungen hat sich indessen herausgestellt, daß der Strom die Salze nicht spaltet, sondern, daß diese vielmehr in wäßriger Lösung bereits in diese Spaltstücke mehr oder weniger zerfallen sind (Arrhenius 1886).

Man nennt den an der Kathode sich abscheidenden Bestandteil des Salzes (bzw. der Säure oder Base) das Kation, den an der Anode sich abscheidenden Bestandteil Anion.

Hittorf hat 1859 gelegentlich seiner Untersuchungen über die »Ueberführungszahlen« bei den Doppelsalzen die wichtige Beobachtung gemacht, daß sich einige von ihnen genau so verhalten wie die einzelnen Bestandteile, z. B. Kupferkaliumsulfat, während bei anderen ein zusammengesetztes Anion zur Anode wandert wie beim Kupfersulfat der Rest SO_4. Dies war besonders beim Natriumplatinchlorid, welches auch gegen Silbernitrat das eigentümliche Verhalten gezeigt hatte, der Fall. Man muß annehmen, daß es in wäßriger Lösung zerfallen ist, einerseits in Kationen Na und andererseits in das Anion $PtCl_6$. Aehnlich wanderte in einer Lösung von Silbercyanid-cyankalium das Anion $Ag(CN)_2$ zur Anode, dagegen waren in einer Lösung von Goldchloridchlornatrium Anionen $AuCl_4$ nachweisbar, aber außerdem waren in der Lösung auch reichlich Kationen Au und Anionen Cl vorhanden. Dieses Salz bildete somit den Uebergang der Doppelsalze vom Typus des Natriumplatinchlorids zu demjenigen des Kupferkaliumsulfats.

Diese Erkenntnis, daß die Salze und einige Doppelsalze in wäßriger Lösung in zwei Bestandteile, ein Kation und ein Anion, zerfallen, bildete die Grundlage zur weiteren Erfor-

1) Aus der Bildung von Ueberschwefelsäure bei der Elektrolyse von Schwefelsäurelösungen bestimmter Konzentration bei hoher Stromdichte an der Anode geht hervor, daß Reste SO_4H in diesen Lösungen zur Anode gewandert sein müssen:



schung nicht sowohl dieser Verbindungen selbst, als auch der Verbindungen höherer Ordnung überhaupt.

Obgleich bei den Metallammoniakverbindungen besonders durch C. W. Blomstrand [1]) und S. M. Jörgensen [2]) zahlreiche Reihen, denen jeweils eine bestimmte Base zugrunde lag, nachgewiesen worden waren, gelang es doch erst A. Werner (seit 1891) besonders durch eine umfassende Untersuchung der Leitfähigkeit ihrer wäßrigen Lösung genau festzustellen, welche Kationen und Anionen ihnen zugrunde liegen. Hierdurch gelang es ihm, alle diese überaus zahlreichen Verbindungen in ein einfaches System zu bringen und Gesetzmäßigkeiten über den Bau der zusammengesetzten Kationen und Anionen [3]) aufzufinden.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit dieser Verbindungen führte zu der Erkenntnis, daß sie in wäßriger Lösung in 2, 3, 4 und auch mehr Ionen gespalten sein können. Einige leiten den Strom praktisch nicht, sie sind also nicht ionisiert.

In 5 Ionen zerfällt z. B. das Hexammin-platinchlorid:

$$PtCl_4 \cdot 6NH_3.$$

In 4 Ionen gespalten erwiesen sich das früher als Luteokobaltchlorid bezeichnete Salz:

$$CoCl_3 \cdot 6NH_3,$$

das Luteochromchlorid:

$$CrCl_3 \cdot 6NH_3$$

und das Roseokobaltchlorid:

$$CoCl_3 \cdot 5NH_3 \cdot 1H_2O.$$

In 3 Ionen zerfallen war z. B. das Purpureokobaltchlorid:

$$CoCl_3 \cdot 5NH_3,$$

in 2 Ionen das Praseokobaltchlorid:

$$CoCl_3 \cdot 4NH_3.$$

Als nicht gespalten fand Werner das Trinitrotriammin-kobalt:

$$Co(NO_2)_3 \cdot (NH_3)_3.$$

Andererseits war es eine längst bekannte Tatsache, daß

1) Chemie der Jetztzeit, Heidelberg 1869.

2) Zahlreiche Abhandlungen im Journal für praktische Chemie, seit 1878.

3) Derartige Kationen und Anionen nennt man der Einfachheit halber Komplexe.

man im Luteokobaltchlorid die 3 Chloratome durch die äquivalente Menge beliebig anderer Säurereste ersetzen kann, ohne daß eine sonstige Aenderung eintritt. Diese 3 Chloratome werden auch in wäßriger Lösung durch Silbernitrat sogleich gefällt. Dies alles zusammengenommen, führt zu dem Schluß, daß die 4 Ionen, in welche das Luteokobaltchlorid in wäßriger Lösung zerfällt, die 3 Chlorionen und das komplexe Kation

$$[\overset{+++}{Co}(\overset{+}{N}H_3)_6]$$

sind.

Ganz entsprechend sind die 4 Ionen des Roseokobaltchlorids die 3 Chlorionen und das komplexe Kation

$$[\overset{+++}{Co}(\overset{+}{N}H_3)_5H_2O].$$

Ebenso ist es beim Luteochromchlorid.

Bei dem in 3 Ionen gespaltenen Purpureokobaltchlorid zeigt sich in präparativer und analytischer Hinsicht etwas völlig Neues. Nämlich von den 3 Chloratomen werden in wäßriger Lösung durch Silbernitrat nur 2 gefällt, und diese 2 Chloratome allein lassen sich durch die äquivalente Menge anderer Säurereste ohne tieferen Eingriff ersetzen. Hiernach sind die 3 Ionen, in welche das Salz in wäßriger Lösung zerfällt, 2 Chlorionen und das komplexe Kation

$$[\overset{++}{Co}(\overset{+}{N}H_3)_5Cl].$$

Im Praseokobaltchlorid, welches in wäßriger Lösung in 2 Ionen gespalten ist, läßt sich von den 3 Chloratomen nur eines durch andere Säurereste ersetzen, und dieses allein wird durch Silbernitrat sogleich gefällt. Hiernach zerfällt dieses Salz in ein Chlorion und das komplexe Kation

$$[\overset{+}{Co}(\overset{+}{N}H_3)_4Cl_2].$$

In der nichtleitenden Verbindung Trinitrotriamminkobalt ist keiner der 3 Salpetrigsäurereste in üblicher Weise nachweisbar. Es tritt also auch hiernach keiner von ihnen als Ion auf.

In den bis jetzt angeführten säureresthaltigen Komplexen waren 1, 2 und 3 Säurereste vorhanden.

Eine Verbindung mit 4 Säureresten ist das Erdmannsche Salz.

$$Co(NO_2)_3.NH_4NO_2.2NH_3.$$

Es ist in wäßriger Lösung in 2 Ionen zerfallen. Analytisch

ist von den 4 Salpetrigsäureresten direkt keiner nachweisbar, dagegen verflüchtigt sich bei vorsichtiger Behandlung mit Kalilauge $^1/_3$ des vorhandenen Ammoniaks, und man erhält eine Kaliumverbindung, deren wäßrige Lösung wiederum in 2 Ionen gespalten ist. Hiernach sind die beiden Ionen des Erdmannschen Salzes das Kation $\overset{+}{N}H_4$ und das komplexe Anion

$$[Co(\overset{-}{N}H_3)_2(NO_2)_4].$$

Durch den weiteren Eintritt eines Säurerestes würde ein komplexes Anion der Zusammensetzung

$$[Co(\overset{-}{N}H_3)(NO_2)_5]$$

entstehen. Von derartigen Anionen mit nur 1 Ammoniakmolekül ist aber bis jetzt nur eines bekannt, nämlich das Pentacyano-ammin-ferro-ion

$$[\overset{II}{Fe}(\overset{-}{N}H_3)(\overset{-}{C}N)_5]\ ^1).$$

Dagegen existieren mehrere Anionen, die durch einen nochmaligen Eintritt des Säurerestes entstehen, die aber kein Ammoniak mehr enthalten. Hierzu gehört namentlich das Anion des Fischerschen Salzes:

$$[Co(\overset{-}{N}O_2)_6].$$

Betrachtet man die Zusammensetzung der angeführten komplexen Kationen und Anionen, so ergibt sich, daß die Summe der mit 1 Kobalt-(Chrom-)Atom verbundenen Ammoniakmoleküle und Säurereste stets = 6 ist. Diese 6-Zahl tritt bei allen Metallammoniakverbindungen immer wieder auf. Werner nennt die Zahl der von einem Metallatom direkt gebundenen Ammoniakmoleküle und Säurereste die Koordinationszahl. Sie beträgt bei den Kobalt- und Chromammoniakverbindungen stets 6.

In dem oben angeführten Roseokobaltchlorid besteht das komplexe Kation aus einem Kobaltatom, 5 NH_3-Molekülen und 1 Wassermolekül. Es existieren aber noch wasserreichere derartige Kationen, nur tritt für jedes eintretende Wassermolekül 1 Ammoniakmolekül aus, so daß schließlich statt der 6 Ammoniakmoleküle 6 Wassermoleküle im Kation sich befinden. Ein derartiges Salz exi-

1) K. A. Hofmann, Ann. Chem. 312, 1. 1900.

stiert zwar beim Kobalt nicht, wohl aber kennt man eine Anzahl davon beim Chrom, z. B. das graublaue Chlorid

$$CrCl_3 \cdot 6H_2O.$$

In der wäßrigen Lösung dieses Salzes sind, wie die elektrische Leitfähigkeit ergibt, 4 Ionen enthalten [1]). Andererseits kann man die 3 Chloratome durch die äquivalente Menge anderer Säurereste ersetzen, und sie werden durch Silbernitrat in wäßriger Lösung sogleich gefällt. Das Salz entspricht hiernach durchaus dem obigen Luteokobaltchlorid, und sein Kation ist

$$[\overset{+++}{Cr}(H_2O)_6].$$

Die zahlreichen Nitrate mit 6 Wassermolekülen sieht Werner sämtlich so konstituiert an. Die Analogie der Wassermoleküle mit den Ammoniakmolekülen zeigt sich aber auch darin, daß Verbindungen existieren, welche dem obigen Praseokobaltchlorid entsprechen, aber statt der 4 Ammoniakmoleküle 4 Wassermoleküle enthalten. Hierzu gehört z. B. das grüne Chromchloridhydrat

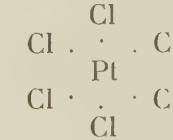
$$\left[Cr\begin{matrix}Cl_2\\(H_2O)_4\end{matrix}\right] Cl.$$

Ebenso wie durch Wassermoleküle kann das Ammoniak auch durch organische Basen wie Pyridin, Chinolin, Phenanthrolin ersetzt werden, und weiter kann für je 2 Moleküle Ammoniak 1 Molekül Aethylen- oder Propylendiamin eintreten. Besonders sind durch Beständigkeit ausgezeichnet die Aethylendiaminverbindungen.

Eine sehr wichtige Frage ist es, wie das zentrale Metallatom die verschiedenen direkt gebundenen Moleküle, wie Ammoniak etc. an sich kettet. Dies geschieht nach Werner für die neutralen Moleküle, wie Ammoniak etc. durch Nebenvalenzen, von denen 1 Metallatom höchstens 6 betätigt. Bei denjenigen komplexen Kationen, die außerdem Säurereste enthalten, werden diese durch Hauptvalenzen gebunden. Dies ist auch noch der Fall bei Verbindungen vom Typus des Trinitro-triammin-kobalt. Wenn mehr Säurereste eintreten, als der Valenz des Zentralatoms entspricht, so sind diese durch Nebenvalenzen gebunden. Da aber sämt-

1) Ber. deutsch. chem. Ges. A. Werner, 34, 1579. 1901.

liche so gebundenen Säurereste sich nicht voneinander unterscheiden, nimmt Werner an, daß hier Haupt- und Nebenvalenzen identisch sind: Er schreibt z. B. das Anion $PtCl_6$ folgendermaßen:



Bei den Wasser- und Ammoniakmolekülen ist es das Stickstoff- oder Sauerstoffatom, welche die Nebenvalenz ausüben.

Bezüglich der Nomenklatur aller dieser Verbindungen ist zu bemerken, daß die früheren oben benützten Bezeichnungen, wie Luteo, Roseo, Purpureo, Praseo sich als unpraktisch erwiesen haben. Man benennt die Verbindungen jetzt nach ihrer Zusammensetzung, wobei Ammoniak als Ammin, Wasser als Aquo angegeben wird. Säurereste, die zum komplexen Kation oder Anion gehören, werden am Schluß mit dem Vokal o versehen.

Danach werden die bis jetzt angeführten Verbindungen folgendermaßen bezeichnet:

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$, Hexammin-kobaltichlorid;
(Luteokobaltchlorid)

$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$, Hexammin-chromichlorid;
(Luteochromchlorid)

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\H_2O\end{matrix}\right]Cl_3$, Aquo-pentammin-kobaltichlorid;
(Roseokobaltchlorid)

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right]Cl_2$, Chloro-pentammin-kobaltichlorid;
(Purpureokobaltchlorid)

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]Cl$, Dichloro-tetrammin-kobaltichlorid;
(Praseokobaltchlorid)

$\left[Co\begin{matrix}en_2\\Cl_2\end{matrix}\right]Cl$, Dichloro-dien-kobaltichlorid;

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{matrix}\right]$, Trinitro-triammin-kobalt;

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{matrix}\right]NH_4$, Ammonium-tetranitro-diammin-kobaltiat;
(Erdmannsches Salz)

$[Co(NO_2)_6]K_3$, Trikalium-hexanitro-kobaltiat;
(Fischers Salz)

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, Hexaquo-chromichlorid (graublaues Chromchloridhydrat);

$\left[Cr\begin{matrix}(H_2O)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]Cl$, Dichloro-tetraquo-chromichlorid. (grünes Chromchloridhydrat)

Es war oben ausgeführt worden, daß bei den Metallammoniakverbindungen ein schrittweiser Eintritt je eines Säurerestes für 1 Ammoniakmolekül möglich ist. Wenn beim dreiwertigen Kobalt von den 6 Ammoniakmolekülen 3 durch Säurereste ersetzt wurden, so entstand eine Verbindung, welche nicht dissoziiert war.

Beim Eintritt von 4 Säureresten entstand ein komplexes Anion, welches noch 2 Ammoniakmoleküle enthielt (z. B. das Erdmannsche Salz). Diesen Salzen liegt somit eine einbasische Säure zugrunde:

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{matrix}\right]H.$$

Wenn 5 Säurereste eintreten, so daß nur noch 1 Ammoniakmolekül vorhanden ist, entsteht eine zweibasische Säure:

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)\\X_5\end{matrix}\right]H_2$$ [1])

Werden endlich alle 6 Ammoniakmoleküle durch Säurereste ersetzt, so erhält man eine dreibasische Säure:

$$[Co(NO_2)_6]H_3.$$

Dieser Vorgang ist aber auch bei den Aquoverbindungen möglich, und zahlreiche bisher als Doppelsalze angesehene Verbindungen sind hierher zu rechnen, von denen ich die folgenden anführen möchte:

$\left[Au\begin{matrix}(H_2O)_2\\Br_4\end{matrix}\right]K$ [2]), Kalium-tetrabromo-diaquo-auriat;

$\left[Cr\begin{matrix}H_2O\\Cl_5\end{matrix}\right]K_2$ [3]), Dikalium-pentachloro-aquo-chromiat;

$[BiJ_6]K_3$ [4]), Trikalium-hexajodo-bismutiat;

$[AlF_6]Na_3$, Trinatrium-hexafluoro-aluminat; (Kryolith)

$[Fe(CN)_6]K_4$, Tetrakalium-hexacyano-ferroat (Kalium-ferrocyanid);

---

1) X = einwertiger Säurerest.
2) Krüß und Schmidt, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 324. 1887.
3) Neumann, Ann. Chem. 244, 341.
4) Astre, Compt. rend. 110, 525.

$[Fe(CN)_6]K_3$, Trikalium-hexacyano-ferriat (Kalium-ferricyanid).

An Stelle der Reste dieser einbasischen Säuren können aber auch solche mehrbasischer Säuren eintreten z. B.:

$[Cr(SO_4)_3]K_3$ [1]), Trikalium-trisulfato-chromiat;

$[Fe(C_2O_4)_3]K_3 \cdot 3H_2O$, Trikalium-trioxalato-ferriat.

Es ist aber zu bemerken, daß bei den Aquoverbindungen und bei diesen Salzen mit komplexen Anionen die Koordinationszahl häufig nicht 6 ist, sondern auch 4. Ein solches Tetraquosalz stellt der Kupfervitriol vor, insofern von seinen 5 Wassermolekülen 4 durch Ammoniak ersetzbar sind:

$$[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot 1H_2O;\ [Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot 1H_2O.$$

Das 5. Wassermolekül im Aquosalz und das im Ammoniaksalz noch vorhandene 1 Molekül müssen mit dem Schwefelsäurerest verbunden sein.

Sodann existieren zahlreiche Halogenosalze, welche die Koordinationszahl 4 aufweisen, z. B.

$[AuCl_4]K$ [2]),

$[Be(C_2O_4)_2]K_2$ [3]),

$[AlBr_4]K$ [4]),

$[PbBr_4]K_2$ [5]).

Es ist bei den Aquosalzen und bei zahlreichen Doppelsalzen bis jetzt häufig nicht möglich, die Koordinationszahl festzustellen, da die Wassermoleküle viel beweglicher sind als die Ammoniakmoleküle. Zu diesen gehören z. B. die folgenden:

$[Fe(C_2O_4)_2]K \cdot 2{,}5\,H_2O$ [6]),

$[Al(C_2O_4)_2]Na \cdot 5^1/_4 H_2O$ [7]).

Im folgenden sind speziell die vom Eisen bis jetzt aufgefundenen komplexen Anionen und Kationen zusammengestellt: [8])

1) Recoura, Gmelin-Kraut, III. 1. 411.
2) Lainer, Monatshefte für Chemie, 11, 220.
3) Shadwell, J. f. Chemie, 1881, 681.
4) Weber, J. f. prakt. Chemie, 74, 166.
5) Wels, Z. f. anorg. Chemie, 3, 197. 1893.
6) Eder und Valenta, Monatshefte für Chemie 1, 763. 1880.
7) Rosenheim und Cohn, Z. f. anorg. Chem. 11, 182. 1896.
8) Diese Zusammenstellung ist der Inaug.-Diss. von Chr. Beck „Ueberkomplexe, pyridinhaltige Acetato-ferri-Basen", Tübingen 1913, entnommen.

I. Komplexe Eisenanionen[1]).

$[\overset{II}{Fe}(CN)_6]K_4 \cdot 3H_2O$ Tetrakalium-hexacyano-ferroat (Ferrocyankalium);

$[Fe(CN)_6]K_3$ Trikalium-hexacyano-ferriat (Ferricyankalium);

$[Fe(CNS)_6]Na_3 \cdot 12H_2O$[2]) Trinatrium-hexarhodanato-ferriat;

$\left[\overset{II}{Fe}\overset{F_3}{(H_2O)_2}\right]NH_4$[3]) Ammonium-trifluoro-diaquo-ferroat;

$\left[\overset{II}{FeF_4}\right](NH_4)_2$[3]) Diammonium-tetrafluoro-ferroat;

$[FeF_4]NH_4$[4]) Ammonium-tetrafluoro-ferriat;

$[FeF_5](NH_4)_2$[4]) Diammonium-pentafluoro-ferriat;

$[FeF_6](NH_4)_3$[3]) Triammonium-hexafluoro-ferriat;

$\left[Fe\overset{F_5}{H_2O}\right]\left[\overset{II}{Fe}(H_2O)_6\right]$[5]) $= FeF_3 \cdot FeF_2 \cdot 7H_2O$ Hexaquo-ferro-penta-fluoro-aquo-ferriat;

$\left[\overset{II}{Fe}\overset{Cl_4}{(H_2O)_2}\right]K_2$[6]) Dikalium-tetrachloro-diaquo-ferroat;

$\left[Fe\overset{Cl_4}{(H_2O)_2}\right]H$[7]) Tetrachloro-diaquo-ferrisäure;

$[FeCl_4]N(C_2H_5)_4$[8]) Tetraaethylammonium-tetrachloro-ferriat;

$\left[Fe\overset{Cl_5}{H_2O}\right]K_2$[9]) Dikalium-pentachloro-aquo-ferriat;

$[FeCl_6]Cs_3 \cdot H_2O$[9]) Tricaesium-hexachloro-ferriat;

$\left[Fe\overset{Br_4}{(H_2O)_2}\right]NH_4$[9]) Ammonium-tetrabromo-diaquo-ferriat;

$\left[Fe\overset{Br_5}{H_2O}\right]Rb_2$[9]) Dirubidium-pentabromo-aquo-ferriat;

$\left[Fe(SO_4)_2\right]\overset{K}{_2H}$[10]) Saures Kalium-disulfato-ferriat;

---

1) Zweiwertiges Eisen ist mit $\overset{II}{Fe}$, dreiwertiges mit Fe ohne Index bezeichnet.

2) Rosenheim und Cohn, Z. anorg. Chem. **27**, 295. 1901.

3) Wagner, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 1897. 1886.

4) Nicklès, I. B. 1868, 262.

5) Weinland und Köppen. Z. anorg. Chem. **22**, 266. 1899.

6) Schabus, Wiener Akad. Ber. 1850, 475.

7) Compt. rend. 104, 1708. 1887.

8) M. S. Scholtz, Arch. Pharm. 247, 534. 1909.

9) P. T. Walden, Z. anorg. Chem. **7**, 335. 1894.

10) Grimm und Ramdor, Ann. Chem. **28**, 127. 1856. Die obige Formel wurde aus den von den Autoren angeführten Analysen berechnet.

$\left[Fe\begin{matrix}(NO)_2\\S\end{matrix}\right]K \cdot 2H_2O$ [1]) Kalium-dinitroso-thio-ferriat
Rotes Roussinsches Salz *);

$\left[Fe_4\begin{matrix}(NO)_7\\S_3\end{matrix}\right]NH_4 \cdot H_2O$ [1]) Ammonium-heptanitroso-trithio-tetra-ferriat
Schwarzes Roussinsches Salz *);

$\left[Fe\begin{matrix}(NO)_2\\S_2O_3\end{matrix}\right]K \cdot H_2O$ [2]) Kalium-dinitroso-thiosulfato-ferriat *);

$[\overset{II}{Fe}(C_2O_4)_2]K_2 \cdot H_2O$ [3]) Dikalium-dioxalato-ferroat;

$[Fe(C_2O_4)_3]K_3 \cdot 3H_2O$ [4]) Trikalium-trioxalato-ferriat;

$[Fe(C_2O_4)_2]K \cdot 2{,}5H_2O$ [5]) Kalium-dioxalato-ferriat.

II. Komplexe Eisenkationen.

a) Einkernige Kationen mit der Koordinationszahl sechs.

$[\overset{II}{Fe}(NH_3)_6]Cl_2$ [6]) Hexammin-ferro-dichlorid;

$[\overset{II}{Fe}(C_{10}H_8N_2)_3]Br_2 \cdot 6H_2O$ [7]) Tri-α-α-dipyridyl-ferro-dibromid;

$[Fe(C_{12}H_8N_2)_3]_2(PtCl_6)_3$ [7]) Bis-[triphenanthrolin-ferri]-tri-[hexachloro-platinat];

$[Fe(H_2O)_6](NO_3)_3$ Hexaquo-ferri-trinitrat (Ferrinitrat);

$\left[\overset{II}{Fe}(H_2O)_6\right]\begin{matrix}SO_4NH_4\\SO_4NH_4\end{matrix}$ Hexaquo-ferro-diammonium-disulfat
(Mohrsches Salz);

$\left[Fe(H_4O_2)_6\right]\begin{matrix}SO_4\\SO_4NH_4\end{matrix}$ Hexadiaquo-ferri-ammonium-disulfat
(Eisenammoniakalaun);

$\left[Fe\begin{matrix}Cl\\(H_2O)_5\end{matrix}\right]\left[PtCl_6\right] \cdot 5{,}5H_2O$ [8]) Chloro-pentaquo-ferri-hexachloro-platinat;

---

1) Roussin, Compt. rend. 46, 224. — Pavel, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 2600. 1882. — Marchlewski und Sachs, Z. anorg. Chem. 2, 175. 1892. — Rosenberg, Chem. Centr. 1911, I. 792.

2) K. A. Hofmann und Wiede, Z. anorg. Chem. 8, 318 u. 9, 295. 1895.

3) A. Souchay und E. Lenssen, Beilstein I. 644.

4) Rammelsberg, Beilstein 1. 644.

5) Eder und Valenta, Monatsh. 1, 763. 1896.

6) Rogstadius, J. pr. Chem. 86, 310. 1860.

7) Fritz Blau, Monatsh. 19, 647. 1898.

8) Nilson, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 1058. 1876.

*) Die Wertigkeit des Eisens in diesen Verbindungen ist nicht mit Sicherheit bekannt.

$\left[Fe^{III}_{(H_2O)_4}^{Cl_2}\right]\left[Sb^{V}Cl_6\right]\cdot 4H_2O$ [1]) Dichloro-tetraquo-ferri-hexachloro-antimoniat;

$Fe^{II}Cl_2\cdot 3(C_5H_5N)\cdot 2H_2O$ [2])

$Fe^{II}SO_4\cdot 3(C_5H_5N)\cdot 2H_2O$ [2])

Hierher gehören auch die Eisenchloridhydrate $FeCl_3\cdot 3$ aqu. und $FeCl_3\cdot 6$aqu. Die ihnen zugrunde liegenden Chloro-aquo-ferrikationen waren jedoch bis jetzt noch nicht zu ermitteln.

b) Mehrkernige Kationen.

$\left[Fe_3^{(HCOO)_6}_{(OH)_2}\right]HCOO\cdot 4H_2O$ [3]) Hexaformiato-dihydroxo-triferri-formiat;

$\left[Fe_3^{(CH_3COO)_6}_{(OH)_2}\right]CH_3COO\cdot H_2O$ [4]) Hexaacetato-dihydroxo-triferri-acetat;

$\left[Fe_3^{(CH_3COO)_6}_{(OH)_2}\right]NO_3\cdot 4H_2O$ [4]) Hexaacetato-dihydroxo-triferri-nitrat;

$\left[Fe_3^{(CH_3COO)}_{(OH)_2}{}_{O_3}\right]$ [5]) Basische Fällung (Konstitution unbekannt);

$\left[Fe_4^{(CH_3COO)_6}_{3Pyr}{}_{(OH)_2}\right]Cl_4$ [6]) Hexaacetato-dihydroxo-tripyridin-tetraferri-chlorid;

$\left[Fe_4^{(CH_3COO)_6}_{3Pyr}{}_{O}\right]Cl_4;\ Br_4$ [6]) Hexaacetato-oxo-tripyridin-tetraferri-chlorid (bromid);

$\left[Fe_4^{(CH_3COO)_6}_{4Pyr}{}_{(OH)_2}\right]J_2\ (CH_3COO)_2$ [7]) $.(CNS)_3(CH_3COO) + 6H_2O$

Hexaacetato-dihydroxo-tetrapyridin-tetraferri-jodid-acetat (rhodanid-acetat);

---

1) Weinland und Feige, Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 255. 1903.

2) Reitzenstein, Z. anorg. Chem. 18, 284. 1898.

3) Belloni, Arch. Pharm. 247, 123. 1909.

4) Weinland und Gussmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 3881. 1909.

5) Weinland und Gussmann, Z. anorg. Chem. 66, 161. 1910.

6) Weinland und Beck, Z. anorg. Chem. 80, 402. 1913.

7) Weinland und Gussmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 43, 2144. 1910.

$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ Fe_4\ 5Pyr\\ (OH)\end{matrix}\right](NO_3)_3(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ [1]) Hexaacetato-hydroxo-pentapyridin-tetraferri-nitrat-acetat;

$\left[Fe_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ 6Pyr\end{matrix}\right](NO_3)_4(CH_3COO)_2 \cdot CH_3COOH + 4H_2O$ [1])

Hexaacetato-hexapyridin-tetraferri-nitrat-acetat;

$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ Fe_3\ Pyr\\ (OH)_{2,5}\end{matrix}\right]J_2CH_3COO_2$ [1]) Pentaacetato-2,5 hydroxo-pyridin-triferri-jodid-acetat.

Die komplexen Anionen und Kationen wie der Hexarhodanato-ferrikomplex und der Hexaacetato-triferrikomplex sind häufig durch intensive Farbe ausgezeichnet. Es war daher möglich, daß auch die bekannten Färbungen der Phenole mit Ferrisalzen auf der Bildung derartiger Komplexe beruhen könnten.

Es ist mir gelungen, beim Brenzcatechin 2 derartige komplexe Ferri-brenzcatechin-anionen und außerdem beim Guajacol ein Eisenguajacol-anion intensiver Färbung auf präparativem Wege aufzufinden.

Die vorliegende Abhandlung enthält:

1. Den Nachweis der Ursache der starken Rotfärbung, welche auf Zusatz von Alkalien zu den grüngefärbten Lösungen von Brenzcatechin und Ferrisalzen eintritt. In diesen roten Lösungen befinden sich die Alkalisalze einer dreibasischen Brenzcatechin-ferrisäure der Zusammensetzung

$$[Fe(C_6H_4O_2)_3]H_3.$$

Der Träger dieser Rotfärbung ist sonach das komplexe Anion

$$[\overline{Fe}(\overline{C_6H_4O_2})_3].$$

2. Den Nachweis der Ursache der Violettfärbung, welche auf Zusatz von Natriumcetat zu den grünen Lösungen von Brenzcatechin und Ferrisalzen entsteht. Es handelt sich in diesem Falle um eine einbasische Brenzcatechin-ferrisäure der Zusammensetzung

$$[Fe(C_6H_4O_2)_2]H,$$

welche auch als solche dargestellt werden konnte.

---

1) Weinland und Beck, l. c.

Die Violettfärbung beruht somit auf dem Anion:

$$[Fe(C_6H_4O_2)_2].$$

3. Die Beschreibung eines aus Brenzcatechin und Ferriacetat erhaltenen Körpers, der sich in Wasser mit grüner Farbe löst und das Salz der Hexaacetato-triferribase mit der violetten Dibrenzcatechin-ferrisäure vorstellt. Es ist wahrscheinlich, daß die Grünfärbung, welche Brenzcatechinlösungen mit Ferrisalzen geben, auf der Bildung von Ferrisalzen der violetten Dibrenzcatechin-ferrisäure beruht.

4. Die Beschreibung einer Anzahl Salze einer Guajacol-ferrisäure der Zusammensetzung

$$[Fe(O \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3)_4]H.$$

Das Anion dieser Säure ist in den tiefroten Lösungen enthalten, welche aus Gujacol, Ferriacetat und Alkali in alkoholischer Lösung sich bilden.

5. Die Beschreibung einer Anzahl von Verbindungen, welche aus Brenzcatechin (Guajacol) und wasserfreiem Eisenchlorid in organischen Lösungsmitteln (Aether, Acetophenon, Pyridin) sich bilden.

6. In einem Anhang die Beschreibung einer neuen scharfen Reaktion auf elementaren Sauerstoff, welche darauf beruht, daß Ferrosalze bei Gegenwart von Brenzcatechin in alkalischer Lösung mit großer Begierde und Geschwindigkeit elementaren Sauerstoff aufnehmen unter Bildung der intensiv rotgefärbten Tribrenzcatechin-ferrisäure.

Allgemeiner Teil.

I. Ueber Salze einer roten Tribrenzcatechinferrisäure.

Eine durch Eisenchlorid grün gefärbte, wäßrige Lösung von Brenzcatechin wird nach Hlasiwetz und Barth[1]) durch Natriumcarbonat violettrot, nach Ebstein und Müller[2]) durch sehr wenig Ammoniak violett, nach W. Wislicenus[3]) durch Natriumacetat rein violett, nach I. Traube[4]) durch Alkalien, nach Eissfeld[5]) durch Ammoniak dunkelrot gefärbt. Ich fand, daß nicht bloß Alkalien und Ammoniak, sondern auch überschüssiges Natriumcarbonat, sowie überschüssiges Natriumbicarbonat eine tiefrote (und keineswegs eine violette und violettrote) Färbung hervorrufen, nur Natriumacetat färbt violett.

Worauf diese Färbungen beruhen, war bisher nicht bekannt. Es ist mir möglich gewesen, die Verbindung zu isolieren, welcher jene tiefrote Farbe zukommt, und damit diese Phenol-Eisenchlorid-Reaktion in ihrem Wesen zu klären.

Versetzt man eine konzentrierte Lösung von Brenzcatechin in viel konzentrierter Kalilauge mit einer ebenfalls konzentrierten Lösung von Eisenchlorid (1 Mol. des letzteren auf 3—4 Mol. Brenzcatechin), so wird die Lösung, ohne daß Ferrihydroxyd gefällt wird, tief dunkelrot, und bald beginnt die Abscheidung eines krystallinischen Körpers, der, mit Alkohol gewaschen, braunschwarz glänzend ist, aber mit Chlorkalium verunreinigt ist. Ich suchte ihn hiervon zu befreien, indem ich ihn in möglichst wenig Wasser löste und

1) Ann. Chem. 130, 353. 1864.
2) Z. f. analyt. Chem. 15, 465. 1876.
3) Ann. Chem. 291, 173. 1896.
4) Ber. deutsch, chem. Ges. 31, 1569. 1898.
5) Ann. Chem. 92, 101. 1854.

die filtrierte Lösung mit Alkohol versetzte. Hierbei schied er sich wieder aus, aber auch durch mehrfache Wiederholung dieser Umfällung vermochte ich das Chlorkalium nicht vollständig zu beseitigen. Ich ging daher zur Darstellung des Körpers vom Ferriacetat[1]) aus, weil das dann entstehende Kaliumacetat in Wasser sehr leicht und auch in Alkohol löslich ist. Auf diese Weise erhielt ich den Körper vollständig rein.

Die Verbindung bildet ein glänzendes, braunschwarzes, krystallinisches Pulver. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich, aber nicht hygroskopisch. Die wäßrige Lösung ist tiefrot, versetzt man sie mit überschüssiger Säure, so wird sie entfärbt, und Aether entzieht der Lösung Brenzcatechin. Außerdem enthält der Körper Eisen und Kalium. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$Fe(C_6H_4O_2)_3K_3 + 2H_2O.$$

Er enthält auf 1 Atom Eisen 3 Mol. Brenzcatechin und 3 Atome Kalium. Das Eisen ist darin sehr fest gebunden, wenn die Lösung alkalisch ist. Man kann mit Kalilauge beliebig lange kochen, ohne das Ferrihydroxyd gefällt wird; ebenso wird die Lösung bei Gegenwart von Kalilauge mit Schwefelammonium auch beim Kochen nicht verändert und fast nicht beim Kochen mit Cyankalium. Dagegen wird die wäßrige Lösung des Körpers beim Kochen mit Schwefelnatrium unter Abscheidung von Schwefeleisen zersetzt, und beim Kochen mit Cyankalium bildet sich allmählich Ferrocyankalium, wobei die tiefrote Lösung hellbraun wird. Schwefelammonium in ammoniakalischer Lösung fällt gleichfalls beim Kochen Schwefeleisen.

Das Eisen ist dreiwertig in der Verbindung enthalten, die saure Lösung gibt mit Ferrocyankalium sogleich Berlinerblau; allerdings gibt auch Ferricyankalium bald eine blaue Fällung, aber ich habe konstatiert, daß Ferricyankalium von Brenzcatechin ziemlich rasch reduziert wird. (Siehe über den Nachweis der 3-Wertigkeit des Eisens auch weiter unten S. 19.)

Ein diesem Kaliumsalz entsprechendes Ammonium- sowie Natriumsalz erhält man aus Brenzcatechin, Ferri-

1) Weinland und Gussmann, Z. anorg. Chem. 67, 250. 1910.

acetat und starkem Ammoniak bzw. Natronlauge. Die Formeln dieser Salze sind:

$Fe(C_6H_4O_2)_3(NH_4)_3 + H_2O$; $Fe(C_6H_4O_2)_3Na_3 + 9H_2O$.

Ihre Eigenschaften sind dieselben wie diejenigen des Kaliumsalzes.

Man hat es in diesen Verbindungen mit den Alkalisalzen einer Tribrenzcatechin-ferrisäure zu tun:

$$[Fe(C_6H_4O_2)_3]H_3,$$

deren Anion in der Lösung ihrer Alkalisalze tiefrot gefärbt ist.

Dieser aus 1 Eisenatom und 3 Brenzcatechinresten bestehende Komplex ist dem Ferricyan- bzw. Ferrirhodanato-Komplex [1]) an die Seite zu stellen, die 6 Cyan- oder Rhodanreste sind durch 3 Brenzcatechinreste ersetzt:

$[Fe(CN)_6]$, $[Fe(CNS)_6]$, $[Fe(C_6H_4O_2)_3]$.

Hierher gehört auch die grüne Ferrioxalatosäure:

$$[Fe(C_2O_4)_3]H_3.$$

Der Tribrenzcatechinferri-Komplex steht in bezug auf Beständigkeit dem Ferricyan-Komplex etwas nach, wie aus dem oben beschriebenen Verhalten der Salze gegen Schwefelalkalien hervorgeht, aber er ist der Ferrioxalsäure überlegen, insofern diese durch viel Kalilauge unter Abscheidung von Ferrihydroxyd zersetzt wird. Säuren und Alkalien gegenüber verhält er sich umgekehrt wie das Ferrirhodanid, da dieses von Alkalien zersetzt wird, aber in saurer Lösung beständig ist.

Das sonst in alkalischer Lösung schon durch den Sauerstoff der Luft oxydable Brenzcatechin bleibt in diesem Verband auch beim Kochen mit überschüssigem Alkali unverändert, und ebenso wird das dreiwertige Eisen, das in neutraler und saurer Lösung von Brenzcatechin reduziert wird, in diesem Anion nicht reduziert.

Das Bestreben des Brenzcatechins und des dreiwertigen Eisens, in alkalischer Lösung diese Säure zu bilden, ist so groß, daß, wenn man zu einer Eisenchloridlösung überschüssiges Alkali oder Ammoniak hinzusetzt und zu dieser Fällung von Ferrihydroxyd Brenzcatechin hinzufügt, daß dann sogleich das Ferrihydroxyd sich löst unter Bildung des tiefroten Alkalisalzes der Tribrenzcatechin-ferrisäure.

1) A. Rosenheim und R. Cohn, Z. anorg. Chem. 27, 295. 1901.

Auch auf Zusatz von Alkalien zu der grünlich gefärbten Lösung von Ferrosulfat und Brenzcatechin entsteht sogleich die tiefrote Färbung der Tribrenzcatechin-ferrisäure. Der hierbei zur Oxydation des zweiwertigen Eisens nötige Sauerstoff wird mit großer Geschwindigkeit aus der Luft aufgenommen. Wenn man nämlich diesen Versuch unter vollständigem Luftabschluß lediglich in einer Atmosphäre von Wasserstoff macht, so tritt beim Eintritt der Kalilauge in die Lösung nur eine ganz blaßrote Färbung auf. Bringt man die Flüssigkeit an die Luft, so tritt von oben her ziemlich rasch Rotfärbung ein bis zu großer Intensität. Ich erhielt, wie nachträglich bemerkt sei, das Kaliumsalz zum erstenmal rein aus Ferrosulfat, Brenzcatechin und Kalilauge; s. im experimentellen Teil S. 35.

Nach alledem gehört die Tribrenzcatechin-ferrisäure zu den bevorzugten Formen der komplexen Säuren, die sich vom dreiwertigen Eisen ableiten.

Die wäßrige Lösung der Alkalisalze reagiert alkalisch, die Salze sind hydrolytisch gespalten. Was die Farbe dieser Lösungen betrifft, so bleibt die intensive Rotfärbung auch bei ziemlich starker Verdünnung bestehen, aber bei sehr starker Verdünnung werden die Lösungen über rotviolett schließlich violett.

Die Tribrenzcatechin-ferrisäure ist dreibasisch, und die oben beschriebenen Salze sind sämtlich tertiär. Es existieren aber auch sekundäre und primäre Salze der Säure. Von diesen wird im nächsten Abschnitt S. 22 u. folg. die Rede sein.

Ueber das Verhalten der Wassermoleküle des Kalium- und Natriumsalzes der Tribrenzcatechin-ferrisäure beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure habe ich das Folgende beobachtet. Im Laufe von 6 Monaten verliert hierbei das Kaliumsalz, welches 2 Mol. H_2O enthält, fast kein Wasser, das Natriumsalz, welches 9 Moleküle enthält, 8 Moleküle. Hiernach bleibt mindestens 1 Mol. H_2O unter diesen Umständen bei den Salzen zurück, und man könnte hieraus den Schluß ziehen, daß dieses Mol. H_2O zum komplexen Anion zu rechnen wäre. Ich möchte aber bis auf weitere Untersuchungen die Frage hierüber offen lassen.

Ueber Salze der Säure mit anderen Metallen als den Alkalimetallen, sowie mit einigen organischen Basen habe ich

bis jetzt das Folgende beobachtet: Kalkwasser, Barytwasser[1]), sowie aufgeschlämmtes Magnesiumhydroxyd geben mit Eisenchlorid und Brenzcatechin sogleich tiefrote Lösungen der betreffenden Salze der Säure. Das Bleisalz ist sehr schwer löslich: Versetzt man die wäßrige Lösung eines der Alkalisalze mit Bleiacetat, so fällt sogleich ein schmutzig violettroter Niederschlag aus unter Entfärbung der Flüssigkeit; die Fällung ist quantitativ. (Das Bleisalz des Brenzcatechins ist auch schwer löslich.) Chinin-, Brucin-, Strychnin- und Morphinsalze erzeugen sogleich amorphe Fällungen.

Es war zu erwarten, daß das Brenzcatechin nicht nur mit dem dreiwertigen Eisen einen gegen Alkali beständigen Komplex bilden würde, sondern auch mit anderen Metallen. Ich fand dies bis jetzt bei den Aluminium-, Cupri-, Nickel-, Kobalt- und Manganosalzen. Chromisalze werden durch Brenzcatechin eigentümlicherweise gegen Ammoniak nicht maskiert.

Andererseits konstatierte ich, daß von den bekannteren Phenolen, bzw. Phenolcarbonsäuren, Pyrogallol, Gallussäure, Salicylsäure und Protocatechusäure[2]) mit Eisen in alkalischer Lösung tiefrot gefärbte[3]) Komplexe bilden.

Andere Eisenchlorid-Phenol-Färbungen, wie diejenige des Phenols und des Resorcins, sind gegen Alkali unbeständig, es wird Ferrihydroxyd gefällt.

II. Ueber Salze einer violetten Dibrenzcatechinferrisäure.

Wie oben S. 19 erwähnt wurde, geht die tiefrote Farbe der wäßrigen Lösung der Alkalisalze der Tribrenzcatechin-ferrisäure bei starker Verdünnung über rotviolett in violett über. Andererseits wird, wie zuerst W. Wislicenus[4]) beobachtete, eine durch Eisenchlorid grün-

1) Beim Schütteln von Ferrichlorid mit Baryumcarbonat und Brenzcatechin entsteht eine tief violette Lösung.

2) Dies wurde bei dieser Säure schon von Hlasiwetz und Barth (Ann. Chem. **130**, 348, 1864) beobachtet.

3) Nach Bernthsen, Lehrb. d. organ. Chem., 10. Aufl. 1909, S. 422, werden o-Dioxyverbindungen durch Eisenchlorid und Ammoniak violett.

4) Ann. Chem. **291**, 173. 1896.

gefärbte Lösung von Brenzcatechin durch Natriumacetat gleichfalls violett. Es war mir möglich, den Träger dieser Violettfärbung zu ermitteln. Es handelt sich wie bei den roten Salzen um eine Brenzcatechin-ferrisäure, die aber auf 1 Atom Eisen nicht 3 Brenzcatechinreste, wie die rote Säure, sondern nur 2 enthält:

$$[Fe(C_6H_4O_2)_2]H.$$

Ich habe diese Säure selbst, ferner ihr normales Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz, sodann saure Kalium- und Ammoniumsalze derselben darstellen können und außerdem einen Körper erhalten, der eine Verbindung von Ammoniumsalzen gleichzeitig der violetten und der roten Säure vorstellt.

Ich gelangte auf den beiden folgenden Wegen zu diesen Verbindungen.

1. Wie ich o. S. 19 erwähnte, reagiert die wäßrige Lösung der Salze der roten Tribrenzcatechin-ferrisäure alkalisch; diese Salze sind also hydrolytisch gespalten. Da die rote wäßrige Lösung bei großer Verdünnung, bei welcher auch die Hydrolyse zunimmt, violett wird, und die Violettfärbung von der neuen Säure mit 2 Brenzcatechinresten herrührt, muß man annehmen, daß, wenn die Hydrolyse einen gewissen Betrag erreicht hat, ein Brenzcatechinrest aus dem Anion austritt, wobei das neue Anion der violetten Säure entsteht:

$$[Fe(C_6H_4O_2)_3]K_3 + 2H_2O = \left[Fe(C_6H_4O_2)_3\right]^{K}_{H_2} + 2KOH;$$

$$\left[Fe(C_6H_4O_2)_3\right]^{K}_{H_2} = [Fe(C_6H_4O_2)_2]K + C_6H_4(OH)_2.$$

Eine auf dieser hydrolytischen Spaltung beruhende Darstellung eines violetten Salzes aus einem roten läßt sich nur beim Ammoniumsalz ausführen, da das abgespaltene Ammoniak aus der Lösung, wenn sie verdunstet, oder wenn man sie erhitzt, sich verflüchtigt. Man erhält durch Erhitzen der Lösung des Ammoniumsalzes der roten Säure nach kurzer Zeit eine reichliche Abscheidung des schwerlöslichen, pulverförmigen, schwarzen Ammoniumsalzes der violetten Säure:

$$[Fe(C_6H_4O_2)_3](NH_4)_3 = [Fe(C_6H_4O_2)_2]NH_4 + C_6H_4(OH)_2 + 2NH_3.$$

Dagegen scheidet sich das Kaliumsalz der roten Säure beim Konzentrieren seiner wäßrigen Lösung unverändert wieder aus. Um daher aus diesem das Salz der violetten Säure darzustellen, muß man eine Säure hinzufügen. Ich fand, daß hierfür Essigsäure geeignet ist, da Kaliumacetat sehr leicht in Wasser und auch in Alkohol löslich ist. Man erhält durch Zusatz von 1 oder 2 Mol. Essigsäure zu 1 Mol. des roten Salzes das normale Kaliumsalz der violetten Säure (I). Fügt man 3 Mol. Essigsäure hinzu, so scheidet sich ein saures Kaliumsalz (II) aus:

$$\text{I. } [Fe(C_6H_4O_2)_2]K + H_2O,$$

$$\text{II. } \{2[Fe(C_6H_4O_2)_2]K + [Fe(C_6H_4O_2)_2]H + 5H_2O\}.$$

Beide Salze sind schwarz, pulverförmig.

Verfährt man ebenso beim Natriumsalz der roten Säure, so erhält man auf Zusatz von 1 oder 2 Mol. Essigsäure nicht unmittelbar ein Natriumsalz der violetten Säure, sondern zuerst das primäre Salz der roten Säure:

$$\left[Fe(C_6H_4O_2)_3\right]\begin{matrix}Na\\H_2\end{matrix} + 3H_2O.$$

Erhitzt man aber die wäßrige Lösung dieses Salzes auf dem Wasserbade, so scheidet sich nunmehr infolge Austritts eines Brenzcatechinrestes aus dem Anion das normale Natriumsalz der violetten Säure aus:

$$\left[Fe(C_6H_4O_2)_3\right]\begin{matrix}Na\\H_2\end{matrix} = [Fe(C_6H_4O_2)_2]Na + C_6H_4(OH)_2.$$

Fügt man 3 Mol. Essigsäure auf 1 Mol. des Natriumsalzes der roten Säure hinzu, so entsteht unmittelbar ein Natriumsalz der violetten Säure, aber ein sehr saures.

Aus dem Ammoniumsalz der roten Säure läßt sich zwar, wie oben angegeben, durch Erhitzen seiner wäßrigen Lösung das normale Ammoniumsalz der violetten Säure darstellen, nicht aber durch Zusatz von 1—2 Mol. Essigsäure. Hierbei krystallisieren nämlich saure Ammoniumsalze der violetten Säure aus, die ich, weil das Verhältnis von Eisen zu Ammoniak kein glattes war, nicht weiter untersuchte. Setzt man aber 3 oder 6 Mol. Essigsäure hinzu, so erhält man ein saures Ammoniumsalz der Zusammensetzung

$$\{2[Fe(C_6H_4O_2)_2]NH_4 + [Fe(C_6H_4O_2)_2]H + 6H_2O\}.$$

2. Es ist aber nicht nötig, zur Darstellung der violetten Verbindungen von Salzen der roten Tribrenzcatechin-ferrisäure auszugehen, man kann sie auch vom Brenzcatechin aus mittels Ferriacetat und Alkaliacetaten gewinnen.

Aus einer Lösung von Ferriacetat, Brenzcatechin und Natriumacetat in bestimmtem Verhältnis:

$$(Fe : C_6H_4(OH)_2 : CH_3 . COO\,Na\,, 3\,H_2O = 1 : 3{,}5 : 1)$$

scheidet sich, obgleich Alkalimetall vorhanden ist, die freie violette Säure in Form eines schwarzen Pulvers aus. Man erhält diese aber auch einfach durch Einwirkung von Brenzcatechin im Ueberschuß auf Ferriacetat (vgl. hierzu Abschnitt III).

Aus Lösungen von Ferriacetat und Brenzcatechin mit welchselnden Mengen Ammoniumacetat konnte ich drei verschiedene Salze isolieren, von denen eines der violetten Säure, das andere der roten und das dritte gleichzeitig beiden Säuren angehört.

Lösungen, welche die Komponenten im Verhältnis

$$Fe : C_6H_4(OH)_2 : \text{Ammoniumacetat}^{1}) = 1 : 3{,}5 : 1$$

enthalten, liefern ein saures Ammoniumsalz der violetten Säure folgender Zusammensetzung:

$$\{[Fe(C_6H_4O_2)_2]NH_4 + [Fe(C_6H_4O_2)_2]H + 4{,}5\,H_2O\}\,.$$

Setzt man statt 1 Aequivalent Ammoniumacetat 7 Aequivalente hinzu, so krystallisiert zuerst ein kompliziert zusammengesetztes Salz in braunschwarzen Quadern aus, welches eine Verbindung von 4 Mol. normalem Ammoniumsalz der violetten Säure mit je 1 Mol. tertiärem und sekundärem Ammoniumsalz der roten Säure vorstellt:

$$\{4[Fe(C_6H_4O_2)_2]NH_4 + [Fe(C_6H_4O_2)_3](NH_4)_3 + \left[Fe(C_6H_4O_2)_3\right]\begin{matrix}(NH_4)_2\\H\end{matrix} + 17\,H_2O\}\,.$$

Aus der Mutterlauge scheidet sich hierauf das sekundäre Ammoniumsalz der roten Säure in sehr schön ausgebildeten, 6- oder 8-seitigen braunschwarzen Täfelchen aus.

Fügt man 12 Aequivalente Ammoniumacetat hinzu, so erhält man zunächst mehrere Krystallisationen des quader-

1) In Aequivalenten s. unten S. 44 Anm. 1.

förmigen Salzes und dann wiederum eine Ausscheidung des sekundären Ammoniumsalzes der roten Säure:

$$\left[Fe(C_6H_4O_2)_3\right]\begin{matrix}(NH_4)_2\\H\end{matrix} + 4\,H_2O.$$

Eigenschaften der violetten Dibrenzcatechinferrisäure und ihrer Salze.

Sowohl die violette Säure als ihre Salze bilden schwarze, pulverförmige, mikrokrystallinische Körper. Die freie Säure und das eine saure Ammoniumsalz ($Fe:NH_4 = 2:1$) sind in kaltem und heißem Wasser schwer löslich. Die Lösung ist schwach violett gefärbt. Die normalen Salze der Säure sind in kaltem Wasser langsam, beim Erhitzen aber schneller löslich mit tiefvioletter Farbe. In Alkohol sind alle diese Verbindungen unlöslich.

Die violette wäßrige Lösung eines der normalen Salze wird durch Mineralsäuren sogleich entfärbt, indem die komplexe Säure in Ferrisalz und Brenzcatechin zerfällt, welch letzteres mit Aether der Lösung entzogen werden kann.

Alkalien lösen die violette Säure sowohl als ihre Salze, auch die schwerlöslichen, mit tiefroter Farbe zu Salzen der Tribrenzcatechin-ferrisäure. Hierbei scheidet sich ein Drittel des Eisens der violetten Säure als Ferrihydroxyd aus, wodurch die Lösung etwas braunrot erscheint[1]):

$$3[Fe(C_6H_4O_2)_2]K + 3KOH = 2[Fe(C_6H_4O_2)_3]K_3 + Fe(OH)_3.$$

Die Salze dieser roten Säure bilden sich, wie ich im 1. Abschnitte ausführte[2]), stets, wenn Brenzcatechin mit Ferrisalzen in alkalischer Lösung zusammentrifft.

Die tiefviolette Lösung eines der normalen Salze wird durch vorsichtigen Zusatz von Eisenchlorid tiefgrün gefärbt (s. hierüber auch Abschnitt III).

Die violette Säure und ihre Salze enthalten sämtlich Wasser und zwar auch in den sauren Salzen nie weniger als 1 Mol. auf 1 Mol. der Säure. Ich habe beim normalen Kaliumsalz, das 1 Mol. Wasser enthält, konstatiert, daß es

1) Das Ferrihydroxyd ist in der Lösung so fein suspendiert, daß man es darin nur schwer bemerkt; erst beim Filtrieren der Lösung und Waschen des Filters wird es sichtbar.

2) s. o. S. 18.

bei 6-monatlichem Liegen im Vakuum über Schwefelsäure kein Wasser abgibt. Hieraus könnte wie bei den Alkalisalzen der roten Säure der Schluß gezogen werden, daß dieses Wasser zum Anion gehört. Ich möchte aber diese Frage vorläufig unentschieden lassen.

Eigenschaften der primären und sekundären Salze der roten Tribrenzcatechin-ferrisäure.

Diese Salze zeigen wie die tertiären im vorhergehenden Abschnitte beschriebenen Salze dieser Säure gutes Krystallisationsvermögen. Sie stellen braunschwarze bis schwarze, krystallinische Pulver dar. Die Salze sind wie auch die tertiären der roten Säure in Wasser leicht löslich, aber nicht wie diese mit roter Farbe, sondern, wie ich besonders hervorhebe, mit violetter Farbe. Es findet also schon beim Vorgang der Lösung weitgehende Hydrolyse und Uebergang des roten Anions in das violette unter Austritt eines Brenzcatechinrestes statt. Dies geht auch daraus hervor, daß das primäre Natriumsalz der roten Säure beim Eindampfen seiner wäßrigen Lösung das normale Natriumsalz der violetten Säure liefert (s. o. S. 22).

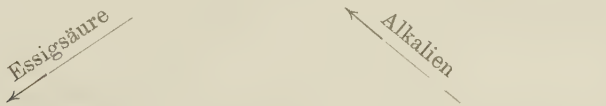
Von Alkalien werden diese Salze mit tiefroter Farbe gelöst ohne Abscheidung von Ferrihydroxyd, wobei sich die tertiären Salze der roten Säure bilden.

Alkohol löst diese Salze mit violetter Farbe.

Die Uebergänge der roten Salze in die violetten und umgekehrt gestalten sich bei den Natriumsalzen besonders durchsichtig, da hierbei das primäre Salz der roten Säure faßbar war. Folgendes Schema veranschaulicht dies:

$$[Fe(C_6H_4O_2)_3]Na_3, 9\,H_2O$$

Tertiäres Na-Salz der roten Säure.



Primäres Na-Salz der roten Säure.

Normales Na-Salz der violetten Säure.

Es sei schließlich noch bemerkt, daß bis jetzt sekundäre

und primäre Salze von derartigen komplexen Säuren kaum beobachtet sind. Die Brenzcatechin-ferrisäuren sind in dieser Hinsicht vor den anderen ausgezeichnet.

III. Ueber die Grünfärbung von Brenzcatechinlösungen durch Ferrisalze.

Aus Ferriacetat und Brenzcatechin kann bei bestimmten Gewichtsverhältnissen ein Körper erhalten werden, der sich in Wasser mit grüner Farbe löst. Man erhält ihn aus Lösungen, welche auf 0,5 bis 1 Molekül Brenzcatechin 1 Atom Eisen als Ferriacetat enthalten. Er bildet ein dunkelblaues, feines Pulver. Bei seiner Untersuchung hat es sich herausgestellt, daß er außer Brenzcatechin und Eisen auch Essigsäure enthält. Diese verflüchtigt sich schon bei schwachem Erhitzen und verrät sich durch ihren Geruch. Sodann gibt der Körper die Kakodylreaktion. Die qantitative Bestimmung der Essigsäure neben dem Brenzcatechin läßt sich durch Destillation im Wasserdampfstrom aus schwefelsaurer Lösung ausführen, da hierbei, wie ich mich durch blinde Versuche überzeugte, nur sehr wenig Brenzcatechin mit übergeht. Andererseits läßt sich das Brenzcatechin in der Verbindung auf Grund der Tatsache bestimmen, daß, wo immer dreiwertiges Eisen, Brenzcatechin und überschüssige Kalilauge zusammentreffen, Salze der roten Tribrenzcatechin-ferrisäure

$$[Fe(C_6H_4O_2)_3]H_3$$

gebildet werden.

Sind demgemäß in der zu analysierenden Substanz weniger als 3 Mol. Brenzcatechin auf 1 Atom Eisen vorhanden, so wird bei der Behandlung mit überschüssiger Kalilauge so viel Eisen gelöst werden, als das vorhandene Brenzcatechin in Tribrenzcatechin-ferrisäure überzuführen vermag. Aus der Menge des ungelöst bleibenden Eisenhydroxydes im Vergleich zum Gesamteisen läßt sich das Brenzcatechin berechnen. Auf diese Weise wurde festgestellt, daß in dem sich grün lösenden Körper Eisen, Brenzcatechin, Essigsäure sich verhalten wie 1 : 1 : 1. Ueber die Kon-

stitution dieser Verbindung läßt sich auf Grund folgender Ueberlegungen eine Vorstellung gewinnen.

Die Verbindung entsteht bei der Einwirkung einer nicht zu großen Menge Brenzcatechin auf Ferriacetat. Nimmt man jedoch wenigstens 4 mal so viel Brenzcatechin auf dieselbe Menge Ferriacetat, so erhält man die in Abschnitt II beschriebene violette Dibrenzcatechin-ferrisäure

$$[Fe(C_6H_4O_2)_2]H + 2H_2O.$$

Hieraus geht hervor, daß Brenzcatechin auf Ferriacetat so einwirkt, daß diese violette Säure entsteht. Man wird sie daher auch in der fraglichen Verbindung anzunehmen haben. Andererseits bildet das Eisen mit Essigsäure eine komplexe Base der Zusammensetzung

$$[Fe_3(CH_3COO)_6](OH)_3\ ^1),$$

die Hexaacetato-triferribase, und zwar stellen die krystallisierten Ferriacetate Acetate dieser Base vor. Wenn daher Brenzcatechin bei der Einwirkung auf Ferriacetat einen Teil dieses Komplexes zersetzt hat unter Bildung der violetten Dibrenzcatechin-ferrisäure, so kann der unzersetzte Teil mit eben dieser Säure ein Salz bilden, und wenn ein solches unter den bestehenden Verhältnissen schwer löslich ist, so scheidet es sich aus. Ich möchte daher annehmen, daß in dem sich grün lösenden Körper die Essigsäure als Hexaacetato-triferribase vorhanden ist. Man hat also als Komponenten des Körpers einerseits Dibrenzcatechin-ferrisäure, andererseits Hexaacetato-triferribase anzunehmen, und es ist das einfachste ihn als Salz dieser beiden Komplexe anzusehen. Da nicht weniger als 1 Mol. Hexaacetato-triferribase und entsprechend nicht weniger als 6 Essigsäurereste in der Verbindung enthalten sein können, müssen darin, insofern auf 1 Atom Eisen 1 Brenzcatechin- und 1 Essigsäurerest kommen (s. oben S. 26) auch 6 Eisenatome und 6 Brenzcatechinreste vorhanden sein. Hiernach ist der Körper ein Salz von 1 Molekül Hexaacetato-triferribase mit 3 Molekülen Dibrenzcatechin-ferrisäure:

$$[Fe(C_6H_4O_2)_2]_3[Fe_3(CH_3COO)_6] + 12H_2O.$$

1) Weinland und Gussmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 3881. 1909.

Er ist das neutrale Salz dieser dreisäurigen Base. Dafür, daß diese Verbindung so konstituiert ist, spricht auch, daß die violette Lösung eines Alkalisalzes der Dibrenzcatechin-ferrisäure auf Zusatz einer roten Ferriacetat-Lösung grün wird. Des weiteren erhält man eine grüne Lösung auf Zusatz von wenig Brenzcatechin zu einer Ferriacetat-Lösung, setzt man mehr Brenzcatechin hinzu, so wird die Lösung violett. Dies erklärt sich am einfachsten so, daß wenig Brenzcatechin nur einen Teil des Ferriacetates unter Bildung der violetten Säure zersetzt, so daß diese mit dem noch vorhandenen Ferriacetat sich zu dem grünlöslichen Körper verbinden kann. Mehr Brenzcatechin zersetzt dagegen das gesamte Ferriacetet unter ausschließlicher Bildung der violetten Säure. Fügt man ferner zur grünen Lösung der Verbindung Natriumacetat, so wird sie violett. Auch hieraus geht hervor, daß die violette Säure in ihr enthalten ist, da sowohl jene selbst als auch ihre Alkalisalze viollett sind. Die grüne Lösung wird sogar schon auf Zusatz des Tübinger Leitungswassers violett, indem sich infolge des Calciumbicarbonatgehaltes desselben das Calciumsalz der violetten Säure bildet [1]).

Die grüne Farbe kommt hiernach dadurch zustande, daß die violette Säure sich mit einem Ferrikomplex basischer Natur verbunden hat. Man kann hieraus schließen, daß auch die gewöhnliche grüne Brenzcatechin-Eisenchloridreaktion auf der Bildung eines Salzes der violetten Säure mit einem Eisenchlorokomplex, wie er in den Eisenchloridlösungen enthalten ist [2]), beruht, und daß überhaupt die durch Ferrisalze in Brenzcatechinlösungen erzeugte Grünfärbung auf die Bildung von Salzen der violetten Dibrenzcatechin-ferrisäure mit Ferrikomplexen, die Basen vorstellen, zurückzuführen ist. Allerdings ist es mir trotz vieler Ver-

1) Desgleichen bekommt man, wenn man bei der Anstellung der gewöhnlichen Brenzcatechin-Eisenchloridreaktion statt destillierten Wassers ein Calicumbicarbonat haltiges Wasser, wie es das Tübinger Leitungswasser ist, benützt, statt der grünen Färbung eine Violettfärbung, und nur an den Stellen, wo das Eisenchlorid zunächst in höherer Konzentration ist, tritt vorübergehend Grünfärbung auf. Nach Zusatz von überschüssigem Eisenchlorid entsteht bleibende Grünfärbung.

2) Z. B. $\left[Fe\begin{smallmatrix}Cl\\5H_2O\end{smallmatrix}\right]^{--}$ oder $\left[Fe\begin{smallmatrix}Cl_2\\4H_2O\end{smallmatrix}\right]^{-}$.

suche nicht gelungen, aus den grünen Brenzcatechin-Ferrichloridlösungen eine derartige Verbindung zu isolieren. Dies rührt daher, daß 1. keine dieser Verbindungen schwer löslich ist, und daß 2. aus konzentrierten Lösungen unter teilweiser Reduktion des Eisenchlorids die Abscheidung blauschwarzer, pulverförmiger Körper stattfindet, die in Wasser unlöslich sind und sich in Kalilauge nicht mehr mit roter Farbe lösen. Dies tun aber alle bis jetzt von mir beobachteten Körper, welche Brenzcatechin und Eisen enthalten.

Die grüne Farbe, welche diesen Salzen der violetten Dibrenzcatechin-ferrisäure mit gelbroten Ferrikomplexen zukommt, scheint keine Mischfarbe der Komponenten zu sein, denn die in planparallelen Trögen hintereinander geschalteten Lösungen der violetten Säure und des gelbroten Ferriacetates in wechselnder Konzentration zeigen bei der Durchsicht keine grüne Farbe. Das Zustandekommen einer neuen Farbe bei einer Salzbildung zwischen Komplexen findet man z. B. auch beim Berlinerblau.

Es muß indessen zugegeben werden, daß der in Wasser sich grün lösende Körper schon beim Lösungsvorgang eine Zersetzung erleiden könnte, so daß die Grünfärbung durch die Bildung anderer bis jetzt unbekannter Komplexe zustande kommt. Ich habe mich bei der Erklärung dieser Grünfärbung im Vorstehenden an die bis jetzt mit Sicherheit nachgewiesenen Komplexe gehalten.

IV. Ueber Salze einer Tetraguajacol-ferrisäure.

In den Abschnitten I und II habe ich über Alkalisalze zweier Brenzcatechin-ferrisäuren, nämlich einer roten (Formel I) und einer violetten (Formel II) berichtet; auch habe ich, die den violetten Salzen zugrundeliegende Säure selbst zu isolieren vermocht.

I. $[Fe(C_6H_4O_2)_3]H_3$; II. $[Fe(C_6H_4O_2)_2]H$.

Im Anschluß hieran habe ich untersucht, ob auch das Guajacol zur Bildung derartiger Verbindungen befähigt ist. Dies ist in der Tat der Fall. Ich konnte aus alkoholischer Lösung von Ferriacetat, Guajacol und alkoholischem Ammoniak, bzw. Alkalihydroxyd,

Verbindungen darstellen, welche dreiwertiges Eisen, Guajacol und Alkali enthalten, und zwar auf 1 Atom Eisen 4 Guajacolreste und 1 Atom Alkalimetall. Dieser Zusammensetzung nach könnte man die Verbindungen als Doppelsalze formulieren von je einem Mol. Ferriguajacolat und einem Mol. Alkaliguajacolat, z. B. die Kaliumverbindung:

$$Fe(O \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3)_3 + KO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3.$$

Da aber aus Ferrisalzen in alkoholischer Lösung bei Gegenwart einer genügenden Menge von Guajacol durch alkoholisches Alkali kein Ferrihydroxyd gefällt wird, man vielmehr tiefrot gefärbte Lösungen erhält, aus welchen sich die in Rede stehenden Verbindungen ausscheiden, hat man es bei diesen mit Salzen einer komplexen Guajacolferrisäure zu tun. Der oben angegebenen Zusammensetzung der Salze zufolge liegt eine einbasische Tetraguajacol-ferrisäure der Formel

$$[Fe(O \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3)_4]H$$

bei ihnen vor. In dieser muß 1 Guajacolrest durch eine Nebenvalenz an das Eisen gebunden sein. Diese geht zweifellos von einem der beiden Sauerstoffatome aus, aber die Frage bleibt offen, ob es das Hydroxyl- oder Methoxyl-Sauerstoffatom ist. Die Säure entspricht der violetten Dibrenzcatechin-ferrisäure.

$$[Fe(C_6H_4O_2)_2]H.$$

Ich habe von der Tetraguajacol-ferrisäure das Ammonium-, Natrium- und Kaliumsalz erhalten. Wie oben erwähnt, muß hierbei in alkoholischer Lösung gearbeitet werden. Beim Brenzcatechin konnte ich die Salze beider Säuren in wäßriger Lösung darstellen. Dies ist beim Guajacol unmöglich, denn auf Zusatz von Eisenchlorid zu Guajacol und Wasser tritt zunächst Rotfärbung ein, sehr bald aber scheidet sich ein rotbraunes Oel aus, und man findet alsdann das Eisen in der wäßrigen Lösung teilweise als Ferrosalz vor.

Am leichtesten zugänglich ist das Ammoniumsalz, es scheidet sich auf Zusatz von alkoholischem Ammoniak zu einer alkoholischen Lösung von Ferriacetat und Guajacol alsbald schön krystallisiert und in reichlicher Ausbeute aus (siehe die Einzelheiten im experimentellen Teil).

Die Alkalisalze der Tetraguajacol-ferrisäure bilden dunkelschwarzrote, krystallinische Pulver; unter dem Mikroskop sind die Kryställchen violettrot bis rot durchscheinend. Im trockenen Zustand sind die Salze sehr beständig. In Wasser sind sie unlöslich; beim Kochen damit werden sie zersetzt. Ein Lösungsmittel, aus dem man die Salze unzersetzt umkrystallisieren könnte, habe ich nicht gefunden. Zwar löst sich das Natriumsalz in Chloroform mit intensiv roter Farbe, aber die abfiltrierte Lösung wird bald mißfarbig unter Abscheidung eines amorphen gelbbraunen Körpers. In Benzol löst sich das Natriumsalz sehr wenig, die Lösung ist blaßrot. Aceton und absoluter Alkohol lösen die Salze wenig mit braunroter Farbe anscheinend unter Zersetzung. Diese Zersetzung der Salze in organischen Lösungsmitteln führe ich auf die Wirkung des Wassers zurück. In gewöhnlichem Alkohol sind die Körper unlöslich, aber beim Schütteln damit werden sie allmählich zersetzt, am langsamsten das Ammoniumsalz.

V. Ueber einige komplizierter zusammengesetzte Brenzcatechin-(Guajacol-)Eisenverbindungen.

In der Absicht, andere Komplexe zwischen Eisen und Brenzcatechin bzw. Guajacol als die bisher beobachteten aufzufinden oder vielleicht auch einen zweiten Repräsentanten vom Typus des oben beschriebenen sich grün lösenden Körpers zu erhalten, habe ich nicht wie bisher beim Brenzcatechin in wäßriger, bzw. beim Guajacol in alkoholischer Lösung, sondern in typischen organischen Lösungsmitteln, wie Aether etc. gearbeitet. Dies läßt sich ausführen, da Eisenchlorid in zahlreichen organischen Flüssigkeiten löslich ist. Ich habe auf diese Weise 4 Verbindungen erhalten.

a) Die erste entsteht aus wasserfreiem Eisenchlorid und Guajacol in ätherischer Lösung. Sie bildet einen schön krystallisierten, braunschwarzen Körper, welcher aus Eisen, Chlor und Guajacol besteht, und welchem folgende Formel zukommt:

$$FeCl_2(O \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3).$$

Für diesen Körper habe ich ein Lösungsmittel, aus dem man ihn umkrystallisieren könnte, nicht gefunden. Er löst sich in wenig Alkohol zunächst blau, die Lösung wird aber rasch tiefgrün und auf Zusatz von mehr Alkohol mißfarbig braun. In Aether ist er unlöslich, scheint sich aber darin zu zersetzen, dagegen löst er sich in guajacolhaltigem Aether mit tiefvioletter Farbe. Ueber die Konstitution dieses Körpers kann ich bis jetzt nichts aussagen.

b) Die zweite bildet sich aus wasserfreiem Eisenchlorid und Brenzcatechin ebenfalls in ätherischer Lösung. Unter den im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen scheidet sich aus der roten ätherischen Lösung ein krystallisierter, braunschwarzer Körper ab, der abgenutscht, mit absolutem Aether gewaschen und hierauf ins Vakuum über Schwefelsäure gebracht werden muß, da er an der Luft durch deren Feuchtigkeit mit größter Geschwindigkeit zersetzt wird.

Unter dem Mikroskop erscheint er in Form von rot durchscheinenden Blättchen von rhombischem Umriß, die fast stets aggregiert sind. Die Verbindung enthält auf 1 Atom Eisen 2 Atome Chlor, 1 Brenzcatechinrest und 1 Molekül Aether. Man formuliert sie am einfachsten als eine Dichlorobrenzcatechin-ferrisäure:

$$\begin{matrix} & \diagup\,Cl \\ Fe & -\,Cl \\ & \diagdown\,O\cdot C_6H_4\cdot OH \end{matrix} + (C_2H_5)_2O.$$

Die Verbindung stellt hiernach eine Säure vor. Sie ist dem oben unter a) beschriebenen Dichloro-guajacol-ferrikörper

$$FeCl_2(O\cdot C_6H_4\cdot OCH_3)$$

an die Seite zu stellen, der ebenfalls aus ätherischer Lösung erhalten wird.

Ihre Bildung aus wasserfreiem Eisenchlorid und Brenzcatechin verläuft nach folgender Gleichung:

$$FeCl_3 + C_6H_4(OH)_2 = FeCl_2(O\cdot C_6H_4\cdot OH) + HCl.$$

Diese Säure ist das erste Einwirkungsprodukt von Brenzcatechin auf Eisenchlorid. Ob der Aether mit der Säure ein Oxoniumsalz bildet, oder ob er in der Koordinationssphäre an das Eisen gebunden ist, läßt sich nicht entscheiden. Wie oben schon erwähnt, ist der Körper gegen Feuch-

tigkeit äußerst empfindlich; beim Liegen an der Luft wird er rasch bläulich, gibt Salzsäuregas und Aether ab und wird allmählich feucht. Nach einiger Zeit hört die Salzsäureabspaltung auf, die Substanz wird wieder trocken, und zuletzt erhält man ein Gemenge eines schwarzen, pulverförmigen Körpers mit farblosen, glänzenden Krystallen von Brenzcatechin.

c) Nimmt man als Lösungsmittel statt Aether Acetophenon, so erhält man aus wasserfreiem Eisenchlorid und Brenzcatechin allein keinen Körper, fügt man aber Pyridin hinzu, so scheidet sich bei bestimmten Mengenverhältnissen (s. im experimentellen Teil) ein dunkelschwarzblauer, krystallisierter Körper ab, welcher Eisen, Chlor, Brenzcatechin und Pyridin enthält, und zwar im Verhältnis 4 : 8 : 4 : 5. Ueber seine Konstitution vermag ich bis jetzt nichts weiter auszusagen, als daß eine der einfachsten Annahmen darüber die ist, daß er das anomale Pyridinsalz der (o. S. 32) beschriebenen Dichloro-brenzcatechin-ferrisäure vorstellt:

$$\left(\left[Fe\begin{matrix}Cl_2\\(C_6H_4O_2)\end{matrix}\right]H\right)_4 \cdot (C_5H_5N)_5,$$

da Eisen, Chlor und Brenzcatechin in der Verbindung im selben Verhältnis stehen wie in jener Säure.

d) Die vierte Verbindung erhielt ich aus Lösungen von wasserfreiem Eisenchlorid und Brenzcatechin in Pyridin.

Sie bildet ein dunkelschwarzblaues, glänzendes Kyrstallpulver. Eisen, Chlor, Brenzcatechin und Pyridin stehen darin im Verhältnis von 3 : 3 : 3 : 7. Dieser Körper ist vielleicht so konstituiert, daß als Anion die rote Tribrenzcatechin-ferrisäure fungiert, im Kation dagegen komplexe Chloroaquo-pyridin-ferribasen sich befinden, wie es durch folgende Formel veranschaulicht wird:

$$[Fe(C_6H_4O_2)_3]\diagup\!\!\diagup\left[\begin{matrix}Cl\\Fe\,4Pyr\\H_2O\end{matrix}\right]\cdot\left[\begin{matrix}Cl_2\\Fe\,3Pyr\\H_2O\end{matrix}\right]$$

Derartige Chloro-Pyridin-Eisenbasen bilden sich, wie ich gefunden habe, bei der Einwirkung von Pyridin auf Eisenchlorid in nicht wäßriger Lösung.

Wie man sieht, haben diese Versuche in organischen Lösungsmitteln zwar zur Auffindung einer neuen Säure, der Dichloro-brenzcatechin-ferrisäure geführt, aber zur Klärung der Ursache der grünen Farbe, welche Eisenchlorid mit Brenzcatechin gibt, nichts beigetragen.

Experimenteller Teil.

I. Ueber Salze einer roten Tribrenzcatechin-ferrisäure.

1. Kaliumsalz der Tribrenzcatechin-ferrisäure $[Fe(C_6H_4O_2)_3]K_3, 2\,H_2O$.

a) Aus Ferriacetat.

Man löst 35 g Brenzcatechin in 75 g Wasser unter Erwärmen, fügt hierzu eine Lösung von 60 g festem Aetzkali in 60 g Wasser und hierauf eine solche von 19,8 g Ferriacetat [1]) in 60 g Wasser. Das Salz scheidet sich ziemlich schnell aus. Nach dem Waschen mit Alkohol ist es rein. Die Mutterlauge liefert mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt im Laufe einiger Stunden noch eine reichliche Ausbeute an reinem Salz. Man trocknet es über Schwefelsäure.

Es bildet ein krystallinisches, glänzendes Pulver und zwar, wenn die Krystalle größer sind, von braunschwarzer Farbe, wenn sie klein sind, von dunkelbronzeroter Farbe. Unter dem Mikroskop beobachtet man violettrote, sehr gut ausgebildete Prismen vom Querschnitt eines gleichschenkligen, stumpfwinkligen Dreiecks, von dem jede Basiskante und zuweilen auch die Spitzenkante kurz abgeschnitten ist.

b) Aus Ferrosulfat.

Ich löste 22 g Brenzcatechin und 28 g Ferrosulfat in 125 g Wasser und fügte eine Lösung von 67 g festem Aetzkali in 75 g Wasser hinzu, worauf bald eine Abscheidung von farblosem Kaliumsulfat und braunschwarzen, prismatischen Krystallen stattfand. Ich filtrierte hiervon ab und

1) $Fe_6(CH_3 \cdot COO)_{15}(OH)_3, 3H_2O$ (1325), dargestellt nach Weinland und Gussmann, Z. anorg. Chem. 67, 250 [1910].

versetzte das Filtrat mit etwa dem doppelten Volumen Alkohol. Hierdurch entstand eine sich allmählich vermehrende, reichliche Ausscheidung braunroter Nadeln, von denen ich aber mit dem Mikroskop bemerkte, daß sie mit einem amorphen, flockigen Körper[1]) vermischt waren. Ich wusch den Körper mit Alkohol, nahm ihn zur Beseitigung der amorphen Beimengung und von Kaliumsulfat in einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Wasser auf, filtrierte und versetzte das Filtrat mit Alkohol. Der so erhaltene Körper war das Kaliumsalz der Tribrenzcatechinferrisäure in reinem Zustande.

Analysen.

a) 0,6754 g Substanz: 0,1010 g Fe_2O_3[2]) und 0,3354 g K_2SO_4. — 0,2002 g Substanz: 0,2996 g CO_2 und 0,0613 g H_2O.

b) 0,3796 g Substanz: 0,0570g Fe_2O_3 und 0,1886 g K_2SO_4. — 0,2128 g Substanz: 0,3186 g CO_2 und 0,0616 g H_2O.

$Fe(C_6H_4O_2)_3K_3$, $2H_2O$ (533,4).

Ber. Fe 10,48 %, K 22,02 %, C 40,49 %, H 3,02 %.
Gef. a) Fe 10,46 %, K 22,30 %, C 40,81 %, H 3,42 %.
Gef. b) Fe 10,50 %, K 22,31 %, C 40,83 %, H 3,24 %.

Durch Ausschütteln der schwefelsauren Lösung einer Probe des Salzes b) erhielt ich aus 0,3200 g nach dem Verdampfen des Aethers 0,2016 g krystallinischen Rückstand, der die Reaktionen des Brenzcatechins gab. Die gefundene Menge entsprach 63,0 % des Salzes, während 61,9 % Brenzcatechin berechnet sind.

Analyse einer 6 Monate im Vakuum über Schwefelsäure gelegenen Salzprobe.

0,5460 g Substanz: 0,0834 g Fe_2O_3 und 0,2730 g K_2SO_4 = 10,69 % Fe und 22,45 % K.

Das Salz hatte somit fast kein Wasser verloren.

---

1) Vermutlich Ferro-ferri-hydroxyd, da die Menge des Brenzcatechins nicht ausreichte, alles Eisen in die komplexe Säure überzuführen.

2) Ich veraschte vorsichtig, löste den Rückstand in Salzsäure usw.

2. Ammoniumsalz, $[Fe(C_6H_4O_2)_3](NH_4)_3$, H_2O.

Man löst 3,9 g Brenzcatechin in 15 ccm 25-prozentigem Ammoniak und fügt hierzu eine Lösung von 2,2 g Ferriacetat in 7 ccm Wasser. Das Ammoniumsalz der Tribrenzcatechinferrisäure scheidet sich bald in reichlicher Menge aus. Man wäscht es mit Alkohol, bis dieser violett abfließt, und trocknet über Schwefelsäure.

Braunschwarzes Pulver, unter dem Mikroskop violettrote, flache, häufig parallel aggregierte Nadeln. Das Salz ist in Wasser leicht löslich mit tiefroter Farbe, ziemlich löslich in Alkohol und Aceton mit violetter Farbe.

Analyse.

0,3154 g Substanz: 0,0564 g Fe_2O_3. —
0,3826 g Substanz: 12,53 ccm $^1/_5$-n. HCl. —
0,3454 g Substanz: 0,0614 g Fe_2O_3. —
0,3336 g Substanz: 10,48 ccm $^1/_5$-n. HCl. —
0,1515 g Substanz: 0,2633 g CO_2 und 0,0842 g H_2O.

$Fe(C_6H_4O_2)_3(NH_4)_3$, H_2O [1]) (452,1).

Ber. Fe 12,36 %, NH_4 11,97 %, C 47,78 %, H 5,80 %.
Gef. Fe $\begin{matrix}12{,}51\ \%\\12{,}44\ \%\end{matrix}$, NH_4 $\begin{matrix}11{,}82\ \%\\11{,}33\ \%\end{matrix}$, C 47,40 %, H 6,22 %.

3. Natriumsalz, $[Fe(C_6H_4O_2)_3]Na_3$, $9H_2O$.

Man löst 7,8 g Brenzcatechin in 20 g Wasser, fügt eine Lösung von 9,6 g festem Aetznatron in 12 g Wasser hinzu und hierauf eine Lösung von 4,4 g Ferriacetat in 12 g Wasser. Aus dieser Lösung krystallisiert nach einiger Zeit das Natriumsalz der Tribrenzcatechin-ferrisäure. Man wäscht es mit Alkohol. Es bildet ein glänzendes, braunschwarzes, krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskop 6-seitige Säulen vom Querschnitt eines symmetrischen, flachen Sechsecks; die Säulen sind von Pyramiden mit abgeschnittenen Spitzen begrenzt. Einzelne Kryställchen sind unter dem Mikroskop blaßrot, in dickerer Schicht sind sie tiefrot. Das

1) Es ist möglich, daß das Ammoniumsalz wie das Kaliumsalz 2 Mol. Wasser enthält, nur daß die analysierte Probe etwas verwittert war.

Salz ist in Wasser leicht löslich, aber nicht hygroskopisch; ebenso ist es in Alkohol löslich.

Analyse.

0,3606 g Substanz: 0,0468 g Fe_2O_3 und 0,1238 g Na_2SO_4. — 0,1662 g Substanz: 0,2150 g CO_2 und 0,0788 g H_2O.

$Fe(C_6H_4O_2)_3Na_3$, $9H_2O$ (611,3).

Ber. Fe 9,14 %, Na 11,31 %, C 35,33 %, H 4,95 %.
Gef. Fe 9,08 %, Na 11,13 %, C 35,28 %, H 5,30 %.

Im Vakuum über Schwefelsäure verliert das Salz im Laufe von 6 Monaten 8 Mol. Wasser.

0,4769 g eines so getrockneten Salzes lieferten 0,0806 g Fe_2O_3 und 0,2162 g Na_2SO_4 = 11,82 % Fe und 14,70 % Na.

Berechnet sind für ein Salz mit 1 Mol. Wasser (Mol. gew. 467,1) 11,96 % Fe und 14,80 % Na.

II. Ueber Salze einer violetten Dibrenzcatechin-ferrisäure.

1. Violette Dibrenzcatechin-ferrisäure, $[Fe(C_6H_4O_2)_2]H, 2H_2O$.

a) Zu einer Lösung von 3,9 g Brenzcatechin in 11 g Wasser setzt man eine solche von 2,2 g Ferriacetat [1]) und 1,4 g Natriumacetat in 7 g Wasser

(Fe : Brenzcatechin : $CH_3 \cdot COONa$, $3H_2O$ = 1 : 3,5 : 1).

Diese Lösung liefert über Schwefelsäure im Laufe von 2 Tagen eine krystallinische Kruste der violetten Säure. Man zerreibt die Kruste und wäscht den Körper mit Alkohol.

b) Man löst 11 g Brenzcatechin in 25 ccm Wasser und fügt hierzu eine bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Lösung von 5,5 g Ferriacetat in 20 ccm Wasser (Brenzcatechin : Fe = 4 : 1). Die Abscheidung der Säure beginnt sogleich. Nach 2 Tagen filtriert man ab, wäscht mit Alkohol, bis dieser farblos abläuft und trocknet über Schwefelsäure.

Schwarzes Pulver, unter dem Mikroskop nach a) kleinkrystallinische Aggregate, zum Teil violett durchscheinende, schiefwinklig abgeschnittene, längliche Blättchen, nach b)

1) Siehe S. 35, Anm.

kleine zu dichten Büscheln aggregierte Stäbchen. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Löslich in Alkalien mit tiefroter Farbe unter Abscheidung von Ferrihydroxyd (s. S. 24).

Analysen.

a) 0,3697 g Substanz: 0,0954 g Fe_2O_3 und 0,0060 g Na_2SO_4 [1]). — 0,2020 g Substanz: 0,3496 g CO_2 und 0,0811 g H_2O.

b) 0,4140 g Substanz: 0,1078 g Fe_2O_3. — 0,2928 g Substanz: 0,0750 g Fe_2O_3. — 0,1664 g Substanz: 0,2780 g CO_2 und 0,0583 g H_2O. — 0,5033 g Substanz: 0,1272 g Fe_2O_3. — 0,3100 g Substanz: 0,0790 g Fe_2O_3. — 0,6013 g Substanz: 0,1527 g Fe_2O_3. — 0,0990 g Substanz: 0,1654 g CO_2 und 0,0390 g H_2O.

$Fe(C_6H_4O_2)_2H$, $2H_2O$. (309,0).

Ber. Fe 18,08%, C 46,60%, H 4,24%
Gef. a) Fe 18,05%, C 47,20%, H 4,49%
b) Fe 18,22%, C — %, H — %
Fe 17,92%, C 45,56%, H 3,92%
Fe 17,68%, C — %, H — %
Fe 17,83%, C — %, H — %
Fe 17,77%, C 45,57%, H 4,41%.

2. Primäres Natriumsalz der roten Tribrenzcatechin-ferrisäure,

$$\left[Fe(C_6H_4O_2)_3\right]\begin{matrix}Na\\H_2\end{matrix}, 3\,H_2O.$$

a) Man löst 6,1 g des tertiären roten Natriumsalzes [2])

$[Fe(C_6H_4O_2)_3)Na_3, 9H_2O$

in 13 ccm Wasser und fügt 10 ccm $^1/_1$-n. Essigsäure (= 1 Aequivalent) hinzu. Aus der rotvioletten Lösung scheidet sich über Schwefelsäure das primäre Natriumsalz der roten Säure allmählich aus. Man filtriert es ab und wäscht es mit Alkohol.

b) 6,1 g des tertiären Natriumsalzes der roten Säure werden mit 20 ccm $^1/_1$-n. Essigsäure (= 2 Aequivalenten) übergossen. Es tritt sofort Violettfärbung auf. Zur völligen

1) = 0,53% Na. Dieser sehr kleine Natriumgehalt rührt zweifellos von einer unbedeutenden Beimengung eines sauren Natriumsalzes der Säure her.

2) Siehe S. 37.

Umwandlung läßt man einige Stunden stehen.

c) 6,1 g des tertiären Natriumsalzes werden in 13 ccm Wasser gelöst und 20 ccm $^1/_1$-n. Essigsäure (= 2 Aequivalente) zugesetzt. Die Lösung liefert über Schwefelsäure das primäre Salz.

Das Salz bildet entweder (bei langsamer Abscheidung) große, glänzende, violettschwarze, rosettenförmige Krystallaggregate neben großen X-förmigen Durchkreuzungszwillingen, oder es bildet (bei rascher Abscheidung) ein violettschwarzes, glänzendes Pulver, unter dem Mikroskop schön ausgebildete Tafeln von rhombischem Umriß mit teilweise symmetrischer Abstumpfung der Ecken, ferner Säulchen und wie oben X-förmige Durchkreuzungszwillinge. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser mit tiefvioletter Farbe, ebenso in Alkohol.

Die Lösung in Aceton ist rotviolett.

Analysen.

a) 0,3267 g Substanz: 0,0562 g Fe_2O_3 und 0,0504 g Na_2SO_4. —

b) 0,4472 g Substanz: 0,0794 g Fe_2O_3 und 0,0716 g Na_2SO_4. — 0,1513 g Substanz: 0,2593 g CO_2 und 0,0622 g H_2O.

c) 0,4522 g Substanz: 0,0796 g Fe_2O_3 und 0,0690 g Na_2SO_4. — 0,1482 g Substanz: 0,2555 g CO_2 und 0,0610 g H_2O.

$Fe(C_6H_4O_2)_3NaH_2, 3H_2O$ (459,0).

Ber. Fe 12,17 %, Na 5,02 %, C 47,06 %, H 4,39 %.
Gef. a) Fe 12,03 %, Na 5,00 %, C — %, H — %.
Gef. b) Fe 12,42 %, Na 5,19 %, C 46,74 %, H 4,60 %.
Gef. c) Fe 12,31 %, Na 4,95 %, C 47,02 %, H 4,60 %.

3. Normales Natriumsalz der violetten Säure, $[Fe(C_6H_4O_2)_2]Na, H_2O$.

Man dampft eine konzentrierte Lösung des unter 2. beschriebenen primären Natriumsalzes der roten Säure auf dem Wasserbad im Becherglase bis zur Trockene ein. Hierbei scheidet sich die neue Verbindung ab. Während an den Wandungen des Glases Brenzcatechin sich niederschlägt. Man nimmt das Salz mit Wasser auf, filtriert es ab und wäscht es mit Alkohol.

Feines, schwarzes Pulver, unter dem Mikroskop sehr kleine Stäbchen. Es ist langsam löslich in kaltem Wasser,

leichter in heißem mit violetter Farbe. Bei längerem Kochen wird die violette Lösung mißfarbig schmutzigrot. In Alkohol ist das Salz unlöslich.

Analyse.

0,3112 g Substanz: 0,0790 g Fe_2O_3 und 0,0679 g Na_2SO_4. —
0,1354 g „ : 0,2284 g CO_2 und 0,0434 g H_2O.

$Fe(C_6H_4O_2)_2Na$, H_2O (313,0).

Ber. Fe 17,85 %, Na 7,36 %, C 46,01 %, H 3,22 %.
Gef. „ 17,76 %, „ 7,08 %, „ 46,01 %, „ 3,59 %.

Im Anschluß an dieses normale Salz sei noch ein saures Natriumsalz angeführt, welches aus einer Lösung von 6,1 g tertiärem Salz in 13 ccm Wasser nach Zusatz von 30 ccm $^1/_1$-n. Essigsäure (= 3 Aequivalenten) auskrystallisiert. Es bildet ein schwarzes, glänzendes Pulver, unter dem Mikroskop sehr kleine Stäbchen.

Analyse.

0,3931 g Substanz: 0,1014 g Fe_2O_3 = 18,05 % Fe und 0,0226 g Na_2SO_4 = 1,86% Na; hiernach verhält sich Fe: Na wie 1 : 0,25.

4. Normales Kaliumsalz der violetten Säure,

$[Fe(C_6H_4O_2)_2]K$, H_2O.

a) Man übergießt 5,3 g des Kaliumsalzes der roten Tribrenzcatechin-ferrisäure[1]),

$[Fe(C_6H_4O_2)_3]K_3$, $2\,H_2O$ (533),

mit 20 ccm $^1/_1$-n. Essigsäure (= 2 Aequivalenten). Die Bildung des normalen Kaliumsalzes der violetten Säure beginnt sogleich, man läßt aber zur völligen Umwandlung mehrere Stunden unter öfterem Umschütteln stehen. Nach dem Abfiltrieren von der rotvioletten Mutterlauge wäscht man das Salz mit Alkohol und trocknet es über Schwefelsäure.

b) Behandelt man dieselbe Menge des tertiären Kaliumsalzes nur mit 10 ccm $^1/_1$-n. Essigsäure (= 1 Aequivalent), so tritt vollständige Lösung ein, und das Kaliumsalz der violetten Säure krystallisiert erst aus, wenn die Lösung verdunstet (über Schwefelsäure). Die Mutterlauge bleibt tiefrot. Die Ausbeute ist schlecht.

1) Siehe S. 35.

Nach a) schwarzes, lockeres Pulver, unter dem Mikroskop kleinkrystallinische Aggregate. Nach b) harte Krystallkrusten, die zerdrückt längliche, schlecht begrenzte, violett durchscheinende Täfelchen bilden. Das Salz löst sich langsam in kaltem Wasser, rasch in heißem mit tiefvioletter Farbe. In Alkohol ist es unlöslich.

Analysen.

a) 0,3368 g Substanz: 0,0828 g Fe_2O_3 und 0,0870 g K_2SO_4. — 0,1920 g Substanz: 0,3093 g CO_2 und 0,0609 g H_2O.

b) 0,6622 g Substanz: 0,1564 g Fe_2O_3 und 0,1710 g K_2SO_4.

$Fe(C_6H_4O_2)_2K$, H_2O (329,1).

Ber. Fe 16,98 %, K 11,90 %, C 43,76 %, H 3,06 %.

Gef. a) Fe 17,20 %, K 11,60 %, C 43,94 %, H 3,55 %.

b) Fe 16,52 %, K 11,60 %, C — %, H — %.

Analyse eines Salzes, welches 6 Monate im Vakuum über Schwefelsäure gelegen hatte.

0,6137 g Substanz: 0,1478 g Fe_2O_3 und 0,1626 g K_2SO_4 = 16,85 % Fe und 11,90 % K.

Berechnet sind 16,98 % Fe und 11,90 % K.

Das Salz hatte hiernach kein Wasser verloren.

5. Saures Kaliumsalz der violetten Säure, $\{2[Fe(C_6H_4O_2)_2]K + [Fe(C_6H_4O_2)_2]H, 5H_2O\}$.

5,3 g des Kaliumsalzes der Tribrenzcatechin-ferrisäure werden mit 30 ccm $^1/_1$-n. Essigsäure (= 3 Aequivalenten) übergossen. Man läßt zur völligen Umwandlung mehrere Stunden wie beim normalen Salze (4) stehen und wäscht dann mit Alkohol.

Schwarzes Pulver, langsam löslich in kaltem, rascher in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Ein diesem Salze entsprechendes Ammoniumsalz siehe unten unter 7.

Analyse.

0,6108 g Substanz: 0,1510 g Fe_2O_3 und 0,1088 g K_2SO_4. — 0,1568 g Substanz: 0,2531 g CO_2 und 0,0478 g H_2O.

$[Fe(C_6H_4O_2)_2]_3K_2H$, $5H_2O$ (985,2).

Ber. Fe 17,02 %, K 7,95 %, C 43,85 %, H 3,58 %.
Gef. Fe 17,29 %, K 8,00 %, C 44,02 %, H 3,41 %.

6. Normales Ammoniumsalz der violetten Säure,

$[Fe(C_6H_4O_2)_2]NH_4, H_2O$.

Man löst 9 g tertiäres Ammoniumsalz der roten Säure [1]),

$[Fe(C_6H_4O_2)_3](NH_4)_3, H_2O$ (452)

in einem Glasstöpsel-Erlenmeyer-Kolben in 200 ccm Wasser, filtriert und erhitzt in einem Becherglase auf dem Wasserbade mehrere Stunden. Während Ammoniak entweicht, scheidet sich das neue Salz aus. Es wird abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Schwarzes Pulver, unter dem Mikroskop kleine Stäbchen. In Wasser löst es sich wie das normale Kaliumsalz der Säure (4).

Analyse.

0,3534 g Substanz: 0,0938 g Fe_2O_3. — 0,5421 g Substanz: 8,76 ccm $^1/_5$-n. HCl. — 0,1536 g Substanz: 0,2622 g CO_2 und 0,0582 g H_2O. — 0,1760 g Substanz: 0,0460 g Fe_2O_3. — 0,1704 g Substanz: 2,65 ccm $^1/_5$-n. HCl.

$Fe(C_6H_4O_2)_2NH_4, H_2O$ (308,0).

Ber. Fe 18,14 %, NH_4 5,86 %, C 46,75 %, H 4,58 %.
Gef. Fe 18,57 %, 18,28 % NH_4 5,83 %, 5,61 %, C 46,56 %, H 4,24 %.

7. Erstes saures Ammoniumsalz der violetten Säure,

$\{2[Fe(C_6H_4O_2)_2]NH_4 + [Fe(C_6H_4O_2)_2]H, 6H_2O\}$.

a) 4,5 g tertiäres Ammoniumsalz der roten Säure [1]) werden mit 30 ccm $^1/_1$-n. Essigsäure (= 3 Aequivalenten) übergossen. Das rote Salz verwandelt sich schnell in ein schwarzes Pulver, die neue Verbindung, während die Mutterlauge fast völlig entfärbt wird. Nach einigen Stunden wird abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Das Salz ist in heißem Wasser löslich, unlöslich in Alkohol.

b) Dasselbe Salz erhält man durch Einwirkung von 6 Aequivalenten Essigsäure auf 1 Mol. des Ammoniumsalzes

1) Siehe S. 37.

der roten Säure (4,5 g des letzteren und 20 ccm $^3/_1$-n. Essigsäure); man verfährt wie bei a).

Analysen.

a) 0,4306 g Substanz: 0,1088 g Fe_2O_3. — 0,7042 g Substanz: 7,21 ccm $^1/_5$-n. HCl.

b) 0,3534 g Substanz: 0,0888 g Fe_2O_3. — 1,0500 g Substanz: 10,57 ccm $^1/_5$-n. HCl. — 0,1584 g Substanz: 0,2594 g CO_2 und 0,0630 g H_2O.

$[Fe(C_6H_4O_2)_2]_3(NH_4)_2H$, $6H_2O$ (961,0).

Ber. Fe 17,44%, NH_4 3,75%, C 44,95%, H 4,72%.

Gef. a) Fe 17,68%, NH_4 3,69%, C — %, H —%.
b) Fe 17,58%, NH_4 3,63%, C 44,66%, H 4,45%.

8. Zweites saures Ammoniumsalz der violetten Säure,

$\{[Fe(C_6H_4O_2)_2]NH_4 + [Fe(C_6H_4O_2)_2]H, 4,5\,H_2O\}$.

Man löst 3,9 g Brenzcatechin und 1,4 g käufliches Ammoniumacetat[1]) in 10 g Wasser und fügt zu dieser Lösung eine solche von 2,2 g Ferriacetat (s. oben S. 35, Anm.) in 7 g Wasser (Fe : Brenzcatechin : Ammoniumacetat[1]) = 1 : 3,5 : 1). Aus der filtrierten Lösung scheiden sich im Vakuum über Schwefelsäure Krystallkrusten aus. Man zerreibt sie, saugt ab und wäscht mit Alkohol. Schwarzes Pulver, schwerlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Analyse.

0,6012 g Substanz: 0,1466 g Fe_2O_3. — 0,6344 g Substanz: 0,1560 g Fe_2O_3. — 0,4546 g Substanz: 3,76 ccm $^1/_5$-n. HCl. — 0,1528 g Substanz: 0,2504 g CO_2 und 0,0595 g H_2O. — 0,3120 g Substanz: 0,0776 g Fe_2O_3. — 0,3472 g Substanz: 2,94 ccm $^1/_5$-n. HCl.

$[Fe(C_6H_4O_2)_2]_2NH_4(H)$, $4,5\,H_2O$ (644,0).

Ber. Fe 17,35%, NH_4 2,80%, C 44,72%, H 4,69%.

1) Das käufliche Ammoniumacetat entspricht nach Berthelot (Gmelin-Kraut, 7. Aufl., I, III, 774) der Formel $2CH_3.COONH_4$, $CH_3.COOH$, $3H_2O$ (268). Hiernach ist 1 Mol Ammoniak in 134 g dieses Salzes enthalten. Diese Menge habe ich bei den stöchiometrischen Angaben als 1 Aequivalent bezeichnet.

Gef. Fe 17,06 %, 17,20 %, 17,40 %, NH_4 2,98 %, 3,05 %, C 44,69 %, H 4,36 %.

9. Ammoniumsalz der roten und violetten Säure,

$$\{4[Fe(C_6H_4O_2)_2]NH_4 + [Fe(C_6H_4O_2)_3](NH_4)_3 + \left[Fe(C_6H_4O_2)_3\right]\begin{matrix}(NH_4)_2\\H\end{matrix}, 17H_2O\}.$$

Dieses Salz erhält man aus Lösungen, welche viel mehr Ammoniumacetat, und zwar 7—12 Aequivalente, enthalten, als die Lösung, aus welcher das vorhergehende Salz sich abscheidet; das Verhältnis von Eisen zu Brenzcatechin bleibt aber dasselbe.

a) Mit 7 Aequ. Ammoniumacetat.

Man löst 11,7 g Brenzcatechin und 30 g Ammoniumacetat in 45 g Wasser und fügt eine Lösung von 6,6 g Ferriacetat in 21 g Wasser hinzu. Die violette Lösung liefert über Schwefelsäure das neue Salz in krystallinischen Krusten. Aus der Mutterlauge krystallisiert jedoch nicht mehr dieses Salz, sondern das sekundäre Ammoniumsalz der roten Säure (Salz 10) aus.

Man saugt die Mutterlauge ab und wäscht das Salz mit Alkohol.

b) Mit 12 Aequ. Ammoniumacetat.

23,4 g Brenzcatechin und 102 g Ammoniumacetat löst man in 108 g Wasser durch mäßige Erwärmung und fügt zu dieser Lösung eine solche von 13,2 g Ferriacetat in 40 g Wasser. Diese Lösung liefert über Schwefelsäure mehrere Krystallisationen der Ammoniumsalze der roten und violetten Säure und sodann, wie Lösung a), das sekundäre Ammoniumsalz der roten Säure (Salz 10). Die erste Krystallisation besteht aus Aggregaten; später erhält man das Salz in großen, rechtwinklig vierseitigen, braunschwarzen, quaderförmigen Krystallen.

Das Salz löst sich leicht in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe. Die Lösung in Aceton ist violettrot.

Analysen.

a) 0,3290 g Substanz: 0,0680 g Fe_2O_3. — 0,7794 g Substanz: 14,56 ccm $^1/_5$-n. HCl.

b) Erste Krystallisation. 0,5104 g Substanz: 0,1042 g Fe_2O_3. — 0,3862 g Substanz: 7,88 ccm $^1/_5$-n. HCl.

Zweite Krystallisation. 0,4226 g Substanz: 0,0870 g Fe_2O_3. — 0,5648 g Substanz: 11,22 ccm $^1/_5$-n. HCl. — 0,1426 g Substanz: 0,2266 g CO_2 und 0,0700 g H_2O.

$Fe_6(C_6H_4O_2)_{14}(NH_4)_9(H)$, $17H_2O$ (2317,3).

Ber.	Fe 14,47 %,	NH_4 7,01 %,	C 43,50 %, H 5,52 %.
Gef. a)	Fe 14,46 %,	NH_4 6,74 %,	C — %, H — %.
b)	Fe 14,28 %, 14,40 %,	NH_4 7,36 %, 7,17 %,	C 43,34 %, H 5,49 %.

10. Sekundäres Ammoniumsalz der roten Säure,

$$\left[Fe(C_6H_4O_2)_3\right]\begin{matrix}(NH_4)_2\\H\end{matrix}, 4H_2O.$$

Bei dem vorhergehenden Salze (9) ist bereits angegeben, daß ich das sekundäre Ammoniumsalz der roten Säure aus den Mutterlaugen jenes Salzes erhielt. Es unterscheidet sich von diesem durch seine Krystallform; es bildet nämlich sehr gut begrenzte, sechs- oder achtseitige Tafeln. Man wäscht das Salz mit Alkohol.

Es stellt ein glänzendes Krystallpulver vor. Leicht löslich in Wasser und in Alkohol mit violetter Farbe.

Analysen.

a) Aus Mutterlaugen von Salz 9 mit 7 Aequ. Ammoniumacetat.

0,3268 g Substanz: 0,0530 g Fe_2O_3. — 0,4980 g Substanz: 9,79 ccm $^1/_5$-n. HCl. — 0,1576 g Substanz: 0,2566 g CO_2 und 0,0819 g H_2O. — 0,1432 g Substanz: 0,2326 g CO_2 und 0,0728 g H_2O. — 0,3222 g Substanz: 0,0538 g Fe_2O_3. — 0,5358 g Substanz: 10,56 ccm $^1/_5$-n. HCl.

b) Aus Mutterlaugen von Salz 9 mit 12 Aequ. Ammoniumacetat.

0,3898 g Substanz: 0,0652 g Fe_2O_3 — 0,4005 g Substanz: 8,24 ccm $^1/_5$-n. HCl.

$Fe(C_6H_4O_2)_3(NH_4)_2(H)$, $4H_2O$ (489,1).

Ber. Fe 11,42%, NH_4 7,38%, C 44,16%, H 5,97%.

Gef. a) Fe 11,35%, 11,68%, NH_4 7,09%, 7,11%, C 44,41%, 44,30%, H 5,81%. 5,69%.
b) Fe 11,70%, NH_4 7,42%, C — %, H — %.

III. Ueber die Grünfärbung von Brenzcatechinlösungen durch Ferrisalze.

Salz der Hexaacetato-triferribase mit der Dibrenzcatechin-ferrisäure, $[Fe(C_6H_4O_2)_2]_3[Fe_3(CH_3COO)_6]$, $12H_2O$.

Ich erhielt dieses Salz aus Lösungen, welche Brenzcatechin und Ferriacetat in den Verhältnissen Brenzcatechin : Eisen = 0,5 : 1, 0,75 : 1 und 1 : 1 enthielten.

a) Brencatechin : Eisen = 0,5 : 1.
Man löst 22 g Ferriacetat [1]) in 70 ccm Wasser [2]), filtriert und fügt eine Lösung von 5,5 g Brenzcatechin in 12 ccm Wasser hinzu.

b) Brenzcatechin : Eisen = 0,75 : 1.
Man löst 11 g Ferriacetat in 35 ccm Wasser, filtriert und fügt eine Lösung von 4,1 g Brenzcatechin in 9 ccm Wasser hinzu.

c) Brenzcatechin : Eisen = 1 : 1.
Man löst 8,8 g Ferriacetat in 28 ccm Wasser, filtriert und fügt eine Lösung von 4,4 g Brenzcatechin in 10 ccm Wasser hinzu.

Bei allen Darstellungen scheidet sich das Salz sogleich als pulvriger Niederschlag ab. Man saugt es ab, wäscht mit Alkohol, preßt auf Ton ab, läßt an der Luft trocknen und legt es 10 Minuten über Schwefelsäure.

Dunkelblaues Pulver, ohne erkennbare Krystallform unter dem Mikroskop. Das Salz gibt bei vorsichtigem Erhitzen Essigsäure ab. Es ist in Wasser wenig löslich mit tiefgrüner Farbe. In Natriumacetatlösung löst es sich violett (siehe im

1) Siehe S. 35, Anm.

2) Das Ferriacetat muß bei gewöhnlicher Temperatur gelöst werden, was, da es in kaltem Wasser nur langsam löslich ist, einige Tage erfordert.

allgemeinen Teil S. 28). Mit derselben Farbe löst es sich in Alkohol.

Analysen.

a) 0,3420 g Substanz: 0,1048 g Fe_2O_3. — 0,1532 g Substanz: 0,2060 g CO_2 und 0,0513 g H_2O. — 0,9764 g Substanz: 20,5 ccm $^1/_5$-n. NaOH (mit Korrektur)[1]). — 0,4076 g Substanz: 0,0860 g Fe_2O_3 (indirekte Brenzcatechinbestimmung)[2]). 0,3730 g Sub-

1) Die Essigsäure wurde mittels Wasserdampfstroms aus schwefelsaurer Lösung herausdestilliert und mit $^1/_5$-n. Lauge titriert (s. Z. anorg. Chem. 75, 331 [1912]). Hierbei mußte eine Korrektur angebracht werden, da auch Brenzcatechin unter diesen Umständen in geringer Menge flüchtig ist. Zur Ermittlung des Wertes dieser Korrektur wurden 0,6045 g der violetten Dibrenzcatechinferrisäure unter denselben Bedingungen und ebenso lange der Wasserdampfdestillation unterworfen und hierbei zur Neutralisation des Destillates 1,09 ccm $^1/_5$-n. NaOH verbraucht (Indikator: 10 Tropfen Phenolphtaleinlösung). Hiernach verbraucht 1 Mol der Säure (309,0) 557 ccm $^1/_5$-n. Lauge und 1 Mol des obigen Salzes, welches 3 Moleküle der violetten Säure enthält 1671 ccm $^1/_5$-n. NaOH. Somit beträgt im obigen Falle die Korrektur 1,05 ccm.

2) Wie oben im allgemeinen Teil S. 26 ausgeführt wurde, kann man das Brenzcatechin in dieser Verbindung, sowie in der violetten Säure und deren Salzen annähernd so bestimmen, daß man die Menge des Eisenhydroxyds ermittelt, welche bei der Behandlung der Verbindung mit Kalilauge abgeschieden wird. Man übergießt die feingepulverte Substanz mit 15 ccm 15%iger Kalilauge, läßt bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden stehen, verdünnt mit etwa 100 ccm Wasser, filtriert die tiefrote Lösung ab, wäscht das abgeschiedene Hydroxyd, welches häufig durch geringe Mengen eines schwarzen Körpers verunreinigt ist, mit heißem Wasser aus, löst den Rückstand in heißer verdünnter Salzsäure auf dem Filter und wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser nach. Das Filtrat erhitzt man mit etwas Salpetersäure, fällt sodann mit Ammoniak etc. Zieht man das so erhaltene Eisen vom Gesamteisen ab, so erhält man diejenige Menge Eisen, welche mit dem vorhandenen Brenzcatechin die rote Säure gebildet hat; 1 Atom dieses Eisens entspricht 3 Molekülen Brenzcatechin. Auf diese Weise ausgeführte Bestimmungen des Brenzcatechins in der violetten Säure und in ihrem neutralen Kaliumsalz zeigten, daß das Verfahren, obgleich es nur annähernde Werte gibt, für den vorliegenden Zweck genügt:

Indirekte Brenzcatechinbestimmungen

a) in der violetten Säure (309,0): 0,5106 g Substanz lieferten 0,0482 g Fe_2O_3 = 6,60% Fe. Gesamteisen sind 18,08% vorhanden. Hiernach haben 18,08—6,60 = 11,48% Fe mit dem Brenzcatechin reagiert, was 66,6% $C_6H_4O_2$ entspricht.

Berechnet sind 69,9% $C_6H_4O_2$.

b) im neutralen Kaliumsalz der violetten Säure (329,1): 0,4902 g Substanz lieferten 0,0428 g Fe_2O_3 = 6,11% Fe. Gesamteisen sind 16,98% vor-

stanz: 0,1235 g Fe_2O_3. — 0,1611 g Substanz: 0,2242 g CO_2 und 0,0638 g H_2O.

b) 0,1772 g Substanz: 0,0518 g Fe_2O_3. — 0,1655 g Substanz: 0,2181 g CO_2 und 0,0669 g H_2O.

c) 0,2880 g Substanz: 0,0890 g Fe_2O_3. — 0,4988 g Substanz: 0,1562 g Fe_2O_3. — 1,0048 g Substanz: 19,3 ccm $^1/_5$-n. NaOH (mit Korrektur). — 0,3890 g Substanz: 0,0854 g Fe_2O_3. — 0,7512 g Substanz: 0,2312 g Fe_2O_3. — 0,8842 g Substanz: 16,7 ccm $^1/_5$-n. NaOH (mit Korrektur). — 0,3668 g Substanz: 0,1200 g Fe_2O_3. — 0,1662 g Substanz: 0,2350 g CO_2 und 0,0578 g H_2O.

$Fe_6(C_6H_4O_2)_6(CH_3COO)_6, 12H_2O$ (1553,8).

Ber. Fe 21,58%, C 37,07%, H 4,28%, CH_3COO 22,79%, $C_6H_4O_2$ 41,72%.

Gef. a) Fe 21,44%, C 36,67%, H 3,75%, CH_3COO 24,8 %, $C_6H_4O_2$ 38,7%.

Fe 23,16%[1]), C 37,95%, H 4,43%, CH_3COO — %, $C_6H_4O_2$ — %.

b) Fe 20,45%[2]), C 35,94%, H 4,52%, CH_3COO — %, $C_6H_4O_2$ — %.

c) Fe 21,62%, C — %, H — %, CH_3COO — %, $C_6H_4O_2$ — %.

Fe 21,91%, C — %, H — %, CH_3COO 22,7 %, $C_6H_4O_2$ 38,0%.

Fe 21,53%, C — %, H — %, CH_3COO 22,3 %, $C_6H_4O_2$ — %.

Fe 22,89%[1]), C 38,56%, H 3,89%, CH_3COO — %, $C_6H_4O_2$ — %.

IV. Ueber Salze einer Tetraguajacol-ferrisäure.

1. Ammoniumsalz, $[Fe(O \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3)_4]NH_4$.

Man löst 2,2 g Ferriacetat[3]) in 10 ccm Alkohol in der

handen. Hiernach haben 16,98—6,11 = 10,87 % Fe mit dem Brenzcatechin reagiert, was 63,0 % $C_6H_4O_2$ entspricht.

Berechnet sind 65,6 % $C_6H_4O_2$.

1) Die höheren Werte dieser Analysen stammen von einem etwas verwitterten Salz.

2) Dieses Salz war nicht wie die anderen mit Alkohol, sondern mit Aceton gewaschen worden; es enthielt noch etwas Feuchtigkeit.

3) Siehe Seite 35, Anm.

Hitze, fügt 7,4 g Guajacol hinzu, filtriert und versetzt mit 10 ccm alkoholischem Ammoniak von 10% (Fe: Guajacol: NH_3 = 1:6:5). Die Ausscheidung des Salzes aus der tiefroten Lösung beginnt sogleich. Nach 24 Stunden filtriert man und wäscht so lange mit Alkohol, bis dieser farblos abläuft. Man trocknet über Schwefelsäure.

Dunkelrotschwarzes, glänzendes Krystallpulver, unter dem Mikroskop schön ausgebildete, annähernd rechtwinklig abgeschnittene, rote Prismen, bzw. Aggregate von solchen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol, sehr wenig in Aceton unter Zersetzung (s. oben S. 31).

Analyse.

0,2786 g Substanz: 0,0392 g Fe_2O_3 [1]). — 0,5089 g Substanz: 4,59 ccm $^1/_5$-n. HCl. — 0,1612 g Substanz: 0,3477 g CO_2 und 0,0830 g H_2O.

$Fe(C_6H_4O_2 \cdot CH_3)_4NH_4$ (566,1).

Ber. Fe 9,87%, NH_4 3,19%, C 59,35%, H 5,70%.
Gef. Fe 9,84%, NH_4 3,25%, C 58,82%, H 5,76%.

2. Natriumsalz, $[Fe(O \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3)_4]Na$.

Man löst 2,2 g Ferriacetat in 8 ccm Alkohol in der Hitze, setzt 12,4 g Guajacol hinzu, filtriert nach der Lösung und fügt 10 ccm einer 10-prozentigen alkoholischen Natronlauge hinzu (Fe: Guajacol: NaOH = 1:10:2,5). Die Ausscheidung des Salzes beginnt sogleich. Man filtriert nach 24 Stunden ab und wäscht dreimal mit absolutem Alkohol nach.

Dunkelrotschwarzes, schwach glänzendes, krystallines Pulver, unter dem Mikroskop vier- und sechsseitige, rot bis violettrot durchscheinende Blättchen, bzw. Aggregate von solchen. Die vierseitigen Blättchen zeigen rhombischen Umriß. Das Verhalten gegen Lösungsmittel siehe Seite 31.

Analyse.

0,5588 g Substanz: 0,0773 g Fe_2O_3 [2]) und 0,0700 g Na_2SO_4. — 0,1396 g Substanz: 0,2998 g CO_2 und 0,0662 g H_2O.

$Fe(C_6H_4O_2 \cdot CH_3)_4Na$ (571,1).

1) Durch Veraschen bestimmt.

2) Man verascht vorsichtig, löst den Rückstand in Salzsäure usw.

Ber. Fe 9,78 %, Na 4,04 %, C 58,83 %, H 4,94 %.
Gef. Fe 9,68 %, Na 4,06 %, C 58,57 %, H 5,30 %.

3. Kaliumsalz, $[Fe(O \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3)_4]K$.

Man löst 1,1 g Ferriacetat in 7 ccm heißem Alkohol, fügt 6,2 g Guajacol hinzu, filtriert nach der Lösung, setzt hierauf unter beständigem Umrühren tropfenweise 8 ccm einer 10-prozentigen alkoholischen Kalilauge hinzu (Fe : Guajacol : KOH = 1 : 10 : 1,4) und läßt einige Stunden in einem verschlossenen Kolben stehen. Beim Zusatz der alkoholischen Kalilauge bildet sich zuerst da, wo die Lauge im Ueberschuß ist, ein in Alkohol schwerlösliches, farbloses, nadliges Kaliumguajacolat, welches aber ziemlich rasch wieder verschwindet, indem sich das Kaliumsalz der Guajacol-ferrisäure bildet. Dieses enthält, wie man bei mikroskopischer Betrachtung bemerkt, als sehr unwesentliche Verunreinigung farblose, vier- oder sechsseitige Täfelchen, vermutlich eines Kaliumguajacolates [1]). Um es hiervon zu befreien, saugt man das Salz ab, verteilt es in absolutem Alkohol und saugt sogleich wieder ab. Es wird weiter nicht mehr gewaschen, da es sich durch Alkohol zersetzt.

Dunkelrotschwarzes Pulver, unter dem Mikroskop Bündel von roten, anscheinend vierseitigen, gerade abgeschnittenen, eigentümlich ausgebildeten Prismen.

Analyse.

0,3966 g Substanz: 0,0564 g Fe_2O_3 und 0,0608 g K_2SO_4.
0,1430 g Substanz: 0,2940 g CO_2 und 0,0685 g H_2O.

$Fe(C_6H_4O_2 \cdot CH_3)_4K$ (587,2).

Ber. Fe 9,52 %, K 6,67 %, C 57,22 %, H 4,81 %.
Gef. Fe 9,95 % [2]), K 6,88 %, C 56,07 % [2]), H 5,36 %.

V. Ueber einige komplizierter zusammengesetzte Brenzcatechin- (Guajacol-)Eisenverbindungen.

1. Verbindung $FeCl_2(O \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3)$.

Man löst 8,1 g wasserfreies Eisenchlorid in 50 ccm Aether,

1) Ein neutrales und ein saures Kaliumguajacolat sind von Gorup-Besanez (Ann. Chem. 143, 155 [1867]) dargestellt worden.

2) Der zu hohe Wert für Fe und der zu niedrige für C rühren von einer teilweisen Zersetzung bei der Isolierung her.

filtriert und fügt eine Lösung von 12,4 g Guajacol in 25 ccm Aether hinzu ($FeCl_3$: Guajacol = 1 : 2). Der Körper scheidet sich sogleich ab. Er wird abfiltriert, mit Benzol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Bei diesen Konzentrationsverhältnissen erhält man den Körper klein krystallisiert. Größer krystallisiert, aber in weniger guter Ausbeute, scheidet er sich aus den gemischten Lösungen von 8,1 g wasserfreiem Eisenchlorid in 100 ccm Aether und 12,4 g Guajacol in 50 ccm Aether allmählich aus.

Braunschwarzes, dunkelbronze-glänzendes Pulver, unter dem Mikroskop kleine, gut ausgebildete, braun durchscheinende Täfelchen von rhombischem Umriß und Krystallaggregate. Der Körper löst sich in Wasser unvollständig mit braunroter Farbe. Seine Löslichkeit in Alkohol usw. s. oben im allgemeinen Teil S. 32.

Analyse.

0,2244 g Substanz: 0,0720 g Fe_2O_3 [1]). — 0,3740 g Substanz: 0,1190 g Fe_2O_3. — 0,2210 g Substanz: 0,2525 g AgCl [2]). — 0,2159 g Substanz: 2485 g AgCl [3]). — 0,1540 g Substanz: 0,1886 g CO_2 und 0,0427 g H_2O.

$FeCl_2(O \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3)$ (249,8).

Ber. Fe 22,37 %, Cl 28,38 %, C 33,63 %, H 2,82 %.

Gef. Fe $\frac{22,45\,\%}{22,26\,\%}$, Cl $\frac{28,25\,\%}{28,46\,\%}$, C 33,40 %, H 3,10 %.

1) Zur Bestimmung des Eisens in diesem und den folgenden Körpern verdampft man in einer Platinschale mit 30—40 Tropfen Schwefelsäure von 25 % zunächst auf dem Wasserbade und sodann vorsichtig auf freiem Feuer, glüht den Rückstand, löst ihn in konzentrierter Salzsäure auf, fällt mit Ammoniak etc.

2) Die Chlorbestimmungen in diesen Körpern führte ich folgendermaßen aus: ich übergoß die Substanz nebst etwa 1 g wasserfreier Soda in einem Platintiegel mit wenig Wasser, verdampfte auf dem Wasserbade und glühte schließlich schwach. Den Rückstand behandelte ich mit heißem Wasser, säuerte nach dem Erkalten mit verdünnter Salpetersäure an, filtrierte vom Eisenoxyd ab, wusch das Filter mit salpetersäurehaltigem Wasser aus und fällte im Filtrat das Chlor mit Silbernitrat.

3) Zur Kontrolle bestimmte ich hier das Chlor nach Carius; das Chlorsilber wurde vom ausgeschiedenen Eisenoxyd mittels warmen Ammoniaks getrennt.

2. Dichloro-brenzcatechin-ferrisäure,
$FeCl_2(O \cdot C_6H_4 \cdot OH), (C_2H_5)_2O$.

Man löst 12,2 g wasserfreies Eisenchlorid in 100 ccm Aether und fügt eine Lösung von 2,75 g Brenzcatechin in 10 ccm Aether hinzu ($FeCl_3$: Brenzcatechin = 3 : 1). Die Abscheidung der Säure beginnt sogleich. Nach etwa 1 Stunde saugt man die Krystalle rasch ab, wäscht sie kurz mit absolutem Aether und bringt sie sogleich ins Vakuum über Schwefelsäure. Die Säure soll bei ihrer Trennung von der roten Mutterlauge möglichst wenig mit der Luft in Berührung kommen, da sie durch den Wasserdampf derselben sehr rasch zersetzt wird (s. im allgemeinen Teil S. 32 u. 33).

Aussehen und Krystallform s. S. 32. Die Säure löst sich in Alkohol reichlich mit blauer Farbe, in Aether ist sie schwer löslich, dagegen wird sie von brenzcatechinhaltigem Aether mit violetter Farbe gelöst.

Analysen.

0,4288 g Substanz: 0,1172 g Fe_2O_3. — 0,2352 g Substanz: 0,2172 g AgCl. — 0,2568 g Substanz: 0,0691 g Fe_2O_3. — 0,3348 g Substanz: 0,3118 g AgCl. — 0,1508 g Substanz: 0:2004 g CO_2 und 0,0609 g H_2O. — 0,4378 g Substanz: 0,1141 g Fe_2O_3. — 0,3107 g Substanz: 0,2966 g AgCl. — 0,1490 g Substanz: 0,1854 g CO_2 und 0,0578 g H_2O. — 0,1376 g Substanz: 0,1716 g CO_2 und 0,0653 g H_2O. — 0,1470 g Substanz: 0,1973 g CO_2. $FeCl_2(O \cdot C_6H_4 \cdot OH) \cdot (C_2H_5)_2O$ (309,9).

Ber.	Fe 18,03 %,	Cl 22,88 %,	C 38,72 %,	H 4,88 %.
Gef.	Fe 19,12 %,	Cl 22,83 %,	C — %,	H — %.
	Fe 18,82 %,	Cl 23,03 %,	C 36,2 %[1])	H 4,52 %.
	Fe 18,23 %,	Cl 23,60 %,	C 33,9 %,	H 4,34 %.
	Fe — %,	Cl — %,	C 34,0 %,	H 5,3 %.
	Fe — %,	Cl — %,	C 36,6 %,	H — %.

3. Anomales Pyridinsalz der Dichloro-brenzcatechin-ferrisäure,

$$\left(\left[Fe\begin{matrix}Cl_2\\(C_6H_4O_2)\end{matrix}\right]H\right)_4, (C_5H_5N)_5.$$

Man löst 3,2 g wasserfreies Eisenchlorid in 14 ccm Acetophenon unter Erwärmen, fügt eine Lösung von 8,8 g Brenz-

1) Dieser und die folgenden Werte für C sind wesentlich kleiner

catechin in 10 ccm Acetophenon hinzu und sodann 6 ccm Pyridin (Eisen : Brenzcatechin : Pyridin = 1 : 4 : 4). Die Abscheidung des Körpers beginnt sogleich. Dieser muß, da bei längerem Stehen noch ein anderer Körper auskrystallisiert, nach kurzer Zeit von der violetten Mutterlauge getrennt werden. Man wäscht ihn mit Aether und trocknet ihn über Schwefelsäure.

Er bildet ein schwach glänzendes, dunkelschwarzblaues Pulver, zerrieben ist er tief dunkelblau. Unter dem Mikroskop erscheint er in der Form von sehr kleinen ovalen, zugespitzten Blättchen, von welchen die dünneren blau durchscheinend sind. Er löst sich teilweise in Wasser mit grüner Farbe, jedenfalls unter Zersetzung. In Alkohol löst er sich wenig mit schmutzig blauer Farbe.

Analysen.

0,5400 g Substanz: 0,1256 g Fe_2O_3. — 0,3570 g Substanz: 0,3038 g AgCl. — 0,1292 g Substanz: 5,9 ccm N (17,5°, 717 mm). — 0,6154 g Substanz: 0,1460 g Fe_2O_3. — 0,3906 g Substanz: 0,3256 g AgCl. — 0,1570 g Substanz: 0,2538 g CO_2 und 0,0512 g H_2O. — 0,1300 g Substanz: 6,5 ccm N (24°, 711 mm). — 0,8474 g Substanz: 0,1996 g Fe_2O_3. — 0,1502 g Substanz: 0,2422 g CO_2 und 0,0536 g H_2O. — 0,1233 g Substanz: 5,1 ccm N (17°, 719 mm). — 0,2380 g Substanz: 0,0390 g Fe_2O_3 (indirekte Brenzcatechinbestimmung)[1]).

$Fe_4Cl_8(O \cdot C_6H_4 \cdot OH)_4(C_5H_5N)_5$ (1338,5).

Ber. Fe 16,70 %, Cl 21,19 %, C 43,93 %, H 3,39 %, N 5,23 %, $C_6H_4O_2$ 32,28 %.

Gef. Fe 16,27 %, Cl 21,04 %, C — %, H — %, N 5,06 %, $C_6H_4O_2$ — %.

Fe 16,60 %, Cl 20,61 %, C 44,09 %, H 3,65 %, N 5,38 %, $C_6H_4O_2$ — %.

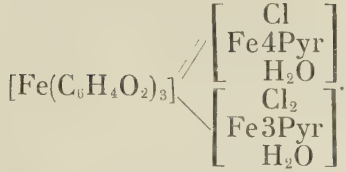
Fe 16,48 %, Cl — %, C 43,98 %, H 3,99 %, N 4,61 %, $C_6H_4O_2$ 29,1 %.

---

als der berechnete, da der Körper unter Verlust von Aether überaus rasch sich zersetzt.

1) Siehe Seite 48, Anm. 2.

4. Verbindung:



Man löst 4,4 g Brenzcatechin in 4 ccm Pyridin und gießt diese Lösung in eine solche von 3,2 g wasserfreiem Eisenchlorid [1]) in 15 ccm Pyridin ($FeCl_3$: Brenzcatechin = 1 : 2). Sogleich scheidet sich der Körper in reichlicher Menge aus. Man filtriert ihn ohne Verzug von der violetten Mutterlauge ab, wäscht mit Alkohol und trocknet über Schwefelsäure.

Die Verbindung bildet ein dunkelschwarzblaues, glänzendes Pulver. Unter dem Mikroskop violett durchscheinende, eiförmige bis sechsseitige Blättchen. Sie ist in Alkohol wenig löslich mit violetter Farbe. In Aceton ist sie unlöslich.

Analysen.

0,3676 g Substanz: 0,0734 g Fe_2O_3. — 0,3963 g Substanz: 0,1480 g AgCl. — 0,4714 g Substanz: 0,0958 g Fe_2O_3. — 0,3808 g Substanz: 0,1382 g AgCl. — 0,1338 g Substanz: 0,2618 g CO_2 und 0,0520 g H_2O. — 0,1282 g Substanz: 9,9 ccm N (23°, 713 mm). — 0,7224 g Substanz: 0,1452 g Fe_2O_3. — 0,1521 g Substanz: 0,3005 g CO_2 und 0,0644 g H_2O. — 0,1109 g Substanz: 7,9 ccm N (17°, 715 mm).

$Fe_3Cl_3(C_6H_4O_2)_3(C_5H_5N)_7(H_2O)_2$ (1187,5).

Ber. Fe 14,12 %, Cl 8,96 %, C 53,56 %, H 4,33 %, N 8,26 %.
Gef. Fe 13,97 %, Cl 9,23 %, C — %, H — %, N — %.
Fe 14,22 %, Cl 8,97 %, C 53,36 %, H 4,35 %, N 8,36 %.
Fe 14,06 %, Cl — %, C 53,78 %, H 4,73 %, N 7,89 %.

1) Aus der Lösung des Eisenchlorids in Pyridin scheiden sich häufig gelbrote Krystalle aus. Von diesen muß abfiltriert werden, ehe man die Brenzcatechinlösung zusetzt.

Anhang.

Ueber eine neue scharfe Reaktion auf elementaren Sauerstoff.

Wie im Abschnitt I ausgeführt wurde, enthält die tiefrote Lösung, welche auf Zusatz von Alkalien zu einer Lösung von Brenzcatechin und Ferrisalz entsteht, Alkalisalze einer dreibasischen intensiv roten Tribrenzcatechin-ferrisäure der Formel

$$[Fe(C_6H_4O_2)_3]H_3.$$

Von dieser Säure konnten das tertiäre Kaliumsalz, ferner das tertiäre und primäre Natriumsalz und endlich das tertiäre und sekundäre Ammoniumsalz dargestellt werden.

Ich habe dann weiter beobachtet, daß auf Zusatz von Alkalien zu einer Lösung von Ferrosulfat und Brenzcatechin gleichfalls Alkalisalze dieser roten Tribrenzcatechin-ferrisäure entstehen, wobei der zur Oxydation des Ferrosalzes nötige Sauerstoff mit großer Geschwindigkeit aus der Luft aufgenommen wird:

$$2\,FeSO_4 + 6\,C_6H_4(OH)_2 + 10\,KOH + O = 2\,[Fe(C_6H_4O_2)_3]K_3 + 2\,K_2SO_4 + 11\,H_2O.$$

Arbeitet man in einer möglichst sauerstofffreien Atmosphäre, so tritt bei Zusatz der Kalilauge nur eine ganz blaßrote Färbung auf. Bringt man diese blaßrote Lösung an die Luft, so färbt sie sich rasch von oben her tief dunkelrot [1]).

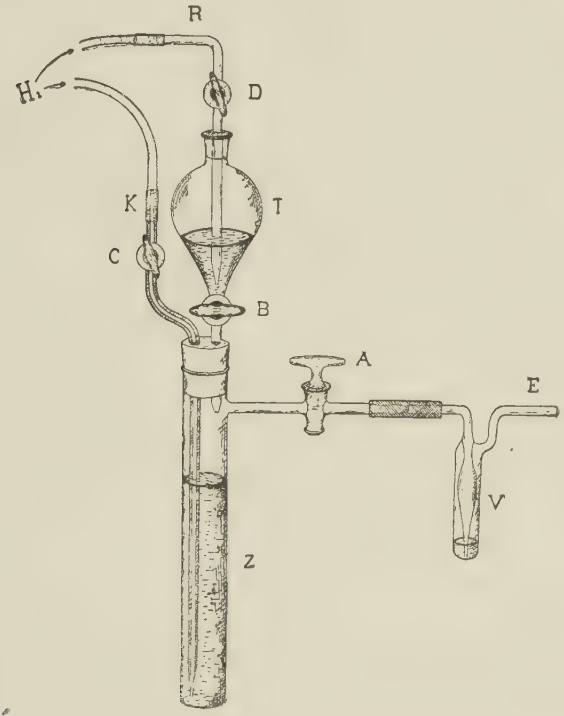
Diese Rotfärbung einer alkalischen Brenzcatechin-Ferrosulfatlösung durch elementaren Sauerstoff kann zu einem scharfen Nachweis dieses Gases benützt werden. Ich habe hierzu den nebenstehend abgebildeten Apparat konstruiert.

Der Glaszylinder Z ist etwa 21 cm hoch und hat einen

1) Siehe auch S. 19.

Durchmesser von 2,6 cm. Das Rohr des Scheidetrichters *T* von etwa 100 ccm Inhalt endigt kurz unter dem zweimal durchbohrten Gummistopfen im Zylinder *Z*. Das Kapillarrohr geht fast bis auf den Boden des Zylinders. *V* ist ein Gasventil, in dem sich Wasser befindet.

Zur Anstellung eines Versuches bringt man in den trockenen Zylinder 0,4 g reinstes oxydfreies Mohrsches Salz und 0,5 g Brenzcatechin. Man füllt hierauf das Trichter-



Apparat zum Nachweis von elementarem Sauerstoff nach dem beistehend beschriebenen Verfahren.

rohr des Scheidetrichters bei geöffnetem Hahn *B* mit ausgekochtem Wasser durch Ansaugen bis oberhalb des Hahns, worauf man diesen (*B*) verschließt. Der Gummistopfen wird sodann mit Scheidetrichter und Kapillare auf den Zylinder gesetzt, worauf Wasserstoff aus einem Kippschen Apparat bei geöffneten Hähnen *C* und *A* durchgeleitet wird. Dieser Wasserstoff wird zur Beseitigung des in ihm stets enthaltenen

Sauerstoffs durch zwei Waschflaschen, die mit alkalischer Natriumhydrosulfitlösung[1]) ca. 5 cm hoch gefüllt sind, hindurchgeschickt. Hierauf füllt man etwa 60 ccm ausgekochtes mit 5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuertes Wasser in den Scheidetrichter *T* und leitet durch die Glasröhre *R*, die bis auf den Boden des Trichtergefäßes *T* reicht, ebenfalls Wasserstoff, der durch Hydrosulfit sauerstofffrei gemacht ist. Man kann den Wasserstoff einem einzigen Kippschen Apparat entnehmen, indem man den Strom, nachdem er die Hydrosulfit-Flaschen passiert hat, gabelt. Nachdem der Wasserstoff 15 Min. durch den Zylinder und durch das Wasser hindurchgeleitet worden ist, schließt man den Hahn *D* und läßt den Strom durch den Zylinder langsamer hindurchgehen durch teilweises Schließen des Hahns *C*. Hierauf öffnet man den Hahn *B* und läßt das Wasser in den Zylinder fließen, schließt aber *B* wieder, noch ehe das gesamte Wasser aus dem Trichtergefäß ausgelaufen ist, so daß das Trichterrohr mit Wasser gefüllt bleibt. Durch Oeffnen des Hahns *C* läßt man Wasserstoff in stärkerem Strome durch die Ferrosulfat-Brenzcatechinlösung im Zylinder hindurchgehen, füllt hierauf in den Scheidetrichter *T* etwa 15 ccm 15%ige Kali- oder Natronlauge (dargestellt aus reinstem Aetzalkali und ausgekochtem Wasser) und leitet auch hierdurch Wasserstoff mittels der Röhre *R*. Nachdem der Strom in mäßigem Tempo etwa $^3/_4$ Stunden hindurchgegangen ist, schließt man die Hähne *C* und *D* und läßt durch Oeffnen von *B* die Lauge in den Zylinder fließen, wobei wiederum zu beachten ist, daß der Hahn *B*, ehe alle Lauge aus dem Gefäß ausgeflossen ist, geschlossen werden muß. Man schließt sodann *A*.

Die Lösung des Ferrosulfats und des Brenzcatechins in *Z* färbt sich nach dem Zutritt der Lauge ganz schwach blaßrot. Könnte man das Wasser und die Lauge vollständig von Sauerstoff befreien, und wäre auch das Mohrsche Salz völlig oxydfrei, so müßte die Lösung farblos sein, aber durch die intensive Färbekraft der Tribrenzcatechin-ferrisäure werden schon Spuren von Sauerstoff angezeigt. Leitet man den Wasserstoff aus dem Kippschen Apparat nicht durch Hydro-

1) Dargestellt nach H. Franzen, „Gasanalytische Uebungen", durch Lösen von 50 g Natriumhydrosulfit in 250 ccm Wasser und Zusatz von 40 ccm Natronlauge (500 g Natriumhydroxyd in 700 ccm Wasser).

sulfitlösung, so beobachtet man beim ruhigen Stehen des Zylinders an der Oberfläche der Reaktionsflüssigkeit allmählich auftretende Rotfärbung. Diese tritt dann auch auf bei der Berührung des Wasserstoffgases mit der Reaktionsflüssigkeit in der Kapillare *K*.

Der durch Hydrosulfit gewaschene Wasserstoff zeigt diese äußerst schwache Sauerstoffreaktion nicht. Läßt man den Wasserstoff zu schnell durch die Hydrosulfitlösung hindurchgehen, so kann eine schwache Sauerstoffreaktion erhalten werden.

Aus dem Ferrosulfat wird durch die Lauge bei Gegenwart von Brenzcatechin kein Ferrohydroxyd gefällt. Hieraus geht hervor, daß das Brenzcatechin auch mit dem zweiwertigen Eisen eine komplexe Säure bildet und zwar eine farblose Brenzcatechin-ferrosäure. Wenn man, wie oben beschrieben, die Kalilauge in den Zylinder hat fließen lassen, und nur ganz blaßrote Färbung der Flüssigkeit eingetreten ist, auch der Wasserstoff keine, oder keine zu starke Rotfärbung bewirkt hat, ist der Apparat zur Prüfung eines Gases auf Sauerstoff hergerichtet. Man verfährt hierzu folgendermaßen:

Bei geschlossenem Hahn *C* wird der Gaszuleitungsschlauch bei *K* entfernt und ein kurzer Druckschlauch auf *K* aufgesetzt. Hierauf wird die Kapillare *K*, sowie der Druckschlauch mit Wasser, welches durch Auskochen unter Durchleiten von Wasserstoff von Luft befreit wurde, bis zum Hahn *C* gefüllt. Andererseits leitet man das zu untersuchende Gas, wenn es etwa einer Bombe oder einem Kippschen Apparat entnommen wird, durch eine zweimal rechtwinkelig gebogene Kapillare, wie sie in der technischen Gasanalyse gebräuchlich ist, einige Zeit hindurch und drückt sodann diese Kapillare in den Druckschlauch auf *K*. Nachdem man den Hahn *C* geöffnet hat, reguliert man durch den Hahn *A* den langsamen Zutritt des Gases. Zunächst wird der Wasserstoff, der sich in *K* befindet, hindurchgedrückt, hierauf folgt das Wasser aus dem oberen Stück der Kapillare, und schließlich erscheinen die Blasen des zu prüfenden Gases. Man läßt eine Anzahl Blasen hindurchgehen und schließt dann die Hähne *C* und *A*. Nunmehr beobachtet man, ob die Reaktionsflüssigkeit in der Kapillare an der Be-

rührungsstelle mit dem Gas sich rot färbt. Bei eintretender Rotfärbung enthält das Gas Sauerstoff. Sind nicht zu kleine Mengen Sauerstoff vorhanden, so treten rote Schlieren in der Kapillare auf. Eventuell kann man auch eine Gasblase aus der Spitze der Kapillare ganz langsam austreten lassen und beobachten, ob sie sich mit einer roten Zone umgibt. Ist in dem Gase Sauerstoff vorhanden, so wird sich auch die Oberfläche der Reaktionsflüssigkeit allmählich rot färben und es werden auch dort Schlieren auftreten. Ist der Gasdruck zu schwach, so quetscht man den Verbindungsschlauch zwischen der Gasquelle und der Kapillare nach der letzteren hin mit den Fingern ab, wodurch das Gas in die Reaktionsflüssigkeit gedrückt wird.

Man kann auch bei *C* einen Dreiwegehahn anbringen, wodurch die Zuführung des zu untersuchenden Gases vereinfacht wird, insofern man dieses zunächst durch den Hahn in die Luft treten läßt und es dann durch Drehen des Hahns in die Reaktionsflüssigkeit einleitet.

Ich habe einige Gase mit dem Apparat geprüft und gefunden, daß der Wasserstoff eines Kippschen Apparates, aus Zink und Schwefelsäure dargestellt, noch nach zweistündiger Entwickelung eine deutliche Sauerstoffreaktion gab.

Einer Bombe entnommener Wasserstoff, der bekanntlich bis zu 2% Sauerstoff enthalten darf, gab eine überaus starke Reaktion.

Ebenso war es leicht, im Tübinger Leuchtgas Sauerstoff nachzuweisen.

In Kohlensäure, wie sie aus einem Kippschen Apparat für Zwecke der Dumasschen Stickstoffbestimmung unter den üblichen Maßregeln gegen Luftgehalt dargestellt wird, konnte ich noch Spuren Sauerstoff mit dem Reagens nachweisen[1]).

Auch Sauerstoff, der in Flüssigkeiten gelöst ist, kann mit dem Reagens nachgewiesen werden, z. B. der Sauerstoff im natürlichen Wasser. Zu diesem Zwecke füllt man die Kapillare *K* oberhalb des Hahns samt dem Druckschlauch mit dem betreffenden Wasser, steckt einen Vorstoß in den Druckschlauch, füllt in diesen das betreffende

1) Da die Kohlensäure Lauge neutralisiert, wurden in diesem Falle 20 ccm Lauge in das Reaktionsgefäß gegeben.

Wasser ein und öffnet nun den Hahn *C* vorsichtig, so daß einige Tropfen des Wassers herunterfließen. Sobald diese mit dem Reagens in Berührung kommen, tritt Rotfärbung auf.

Es ist möglich, daß die Reaktion auch zur kolorimetrischen quantitativen Bestimmung sehr kleiner Mengen Sauerstoff sich eignet, insofern die Alkalisalze der roten Tribrenzcatechin-ferrisäure leicht rein darzustellen sind[1]) und Vergleichslösungen ganz bestimmten Gehaltes bereitet werden können. Es ist aber zu bemerken, daß diese Lösungen mit verdünnter Lauge, nicht mit Wasser hergestellt werden müssen, da die roten Salze durch viel Wasser in die violetten der Dibrenzcatechin-ferrisäure übergehen[2]).

Auch zur quantitativen Bestimmung von Sauerstoff in Gasgemischen läßt sich die alkalische Ferrosulfat-Brenzcatechinlösung benützen.

Man füllt hierzu in eine zusammengesetzte Hempelsche Absorptionspipette zuerst eine Lösung von 14,0 g reinem Ferrosulfat und 18,0 g Brenzcatechin in 75 g mit 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuertem Wasser und hierauf eine mit Eis abgekühlte Lösung von 33 g Kaliumhydroxyd in 75 g Wasser. Hierbei scheidet sich vorübergehend ein farbloses Salz aus. An den Wandungen der Pipette setzen sich Krystalle von Kaliumsulfat an. Als Sperrflüssigkeit dient destilliertes Wasser. Zur quantitativen Absorption des Sauerstoffs muß man 5 Minuten kräftig schütteln. Ich fand bei mehreren Bestimmungen des Sauerstoffs der Luft eine Absorption von 20,5 bis 20,7 ccm in 100 ccm Luft.

1) Kaliumsalz siehe S. 35. Natriumsalz siehe S. 37.
2) Siehe oben S. 20 u. 21.